Spektroskopische Untersuchungen an Schiffschen Basen und deren Übergangsmetallchelaten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Günter Häfelinger
aus Freiburg/Brsg.

1965

8091

Spektroskopische Untersuchungen an Schiffschen Basen und deren Übergangsmetallchelaten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Günter Häfelinger
aus Freiburg/Brsg.

1965

Tag der mündlichen Prüfung:	21. Januar 1965
Dekan:	Professor Dr. Peter Roquette
1. Berichterstatter:	Professor Dr. Ernst Bayer
2. Berichterstatter:	Professor Dr. Eugen Müller

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1962 bis Juli 1964 am Chemischen Institut der Universität Tübingen durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Bayer, danke ich aufrichtig für die Problemstellung und die großzügige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit. Ebenfalls gilt mein Dank Herrn Professor Dr. Eugen Müller für die Bereitstellung von Instituts-einrichtungen und Herrn Professor Dr. R. Criegee, Karls-ruhe, für die Aufnahme der Spektren im KBr-Bereich. Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Gewährung eines Stipendiums.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547608_0015

Dem Andenken meiner Mutter gewidmet

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung und Problemstellung	1
B. Allgemeiner Teil	5
1. Abwandlung der Struktur des Glyoxalbis-(2-hydroxyanil)	5
1.1. Variation der Diketokomponente	5
1.11. Ersatz des Glyoxals durch Cyclohexandion-1,2 und Phenylglyoxal	5
1.12. Ersatz des Glyoxals durch Benzil und Cyclopentandion-1,2	6
1.13. Reaktion von o-Aminophenol mit Oxalylchlorid	9
1.2. Variation der Aminkomponente der Glyoxalbis-(2-hydroxyanil)-Struktur	10
1.21. Umsetzung von Glyoxal mit p- und m-Aminophenol	10
1.22. Reaktion von Glyoxal mit o-Aminobenzylalkohol und o-Hydroxybenzylamin	11
1.23. Reaktion von Glyoxal mit α-Hydrazinopyridin	13
1.3. Komplexbildungsvermögen der dargestellten neuen Verbindungen	14
1.4. Malodianil und dessen Komplexbildung	20
2. Vergleichende Schwingungszuordnungen von Infrarotspektren Schiffscher Basen und ihrer Chelate	23
2.1. o- und p-Aminophenol	25
2.11. o-Aminophenol	26
2.12. p-Aminophenol	29
2.2. IR-Spektren der Kupfer- und Nickelchelate von o-Aminophenol	30
2.21. Auswirkung der Chelatbildung auf die Schwingungen der NH_2- und OH-Gruppe	31
2.22. Auswirkung auf die Aromatenschwingungen	32
2.23. Absorptionen des Koordinationswassers	33
2.3. IR-Spektren von α-Dianilen	34
2.31. Diacetyldianil	34

2.311. C=N-Valenzschwingung und Phenylring-schwingungen 34
2.312. Schwingungen der Methylgruppen 36
2.32. Diacetylbis-(4-hydroxyanil) und dessen Dilithiumsalz 36
2.33. Diacetylbis-(4-methoxyanil) 37
2.34. Glyoxalbis-(4-hydroxyanil), dessen Dilithium-salz und Dimethyläther 39
2.4. IR-Spektren verschiedener 2,2'-Bisbenz-oxazolinylderivate 42
2.5. IR-Spektren o-hydroxysubstituierter Schiffscher Basen 44
2.6. IR-Spektren von Salicylaldiminchelaten 48
2.61. Kupfer- und Nickelchelate des Salicylaldehyd-N-methylimins 48
2.62. Kupfer-, Nickel- und Zinkchelate des Salicylaldehydimin 48
2.63. Salicylaldehydanil-Kupferchelat 51

3. IR-Absorption von Chelaten im KBr-Spektralbereich (667 - 350 cm^{-1}) 52
3.1. Nur durch Stickstoff koordinierte Chelate 52
3.11. Kupferkomplex des Malodianil 52
3.12. Glyoxalbis-(α-pyridylhydrazon)-Nickel(II)-chlorid 55
3.2. Chelate, die durch Stickstoff und Sauerstoff koordiniert sind 56
3.21. o-Aminophenol und dessen Kupfer- und Nickelchelat 56
3.22. Salicylaldiminchelate 58

4. Lichtabsorptionsspektren von aromatischen Schiffschen Basen und ihren Chelaten im sichtbaren und ultravioletten Bereich 59
4.1. Monoanile 59
4.2. 2,2'-Bisbenzoxazolinylderivate 65
4.3. Konjugierte Dianile 67
4.31. α-Dianile 67
4.32. 1,3-Dianile 71

4.33. Alkalisalze der hydroxysubstituierten α-Dianile 73
4.4. Chelate des Glyoxalbis-(2-hydroxyanil)-Typs 76

5. Aufstellung von Beziehungen zwischen MO π-Bindungsordnung und Bindungslänge 80
5.1. CN-Systeme 80
5.2. CO-Systeme 86

6. Zusammenhang zwischen Bindungslänge und IR-Valenzschwingungsfrequenz 90
6.1. Verbindungen mit CN-Bindungen 90
6.2. Verbindungen mit CO-Bindungen 96

7. Zusammenhang zwischen der MO π-Bindungsordnung und der Wellenzahl der CN- und CO-Valenzschwingung 98

8. Erweiterung der abgeleiteten Beziehungen auf Komplexe mit CN- und CO-Bindungen 101

9. Anwendung der Wellenzahl-Bindungsordnungbeziehung bei Chelaten 110

C. Experimenteller Teil 115

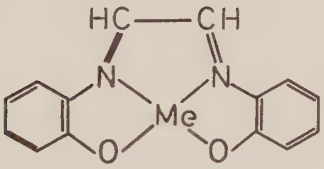
D. Zusammenfassung 140

E. Literaturverzeichnis 144

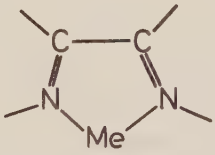
F. Anhang 150

A. Einleitung und Problemstellung

Das durch Kondensation von zwei Molen o-Aminophenol mit einem Mol Glyoxal darstellbare Bisbenzoxazolinyl [1,2,3] bildet nach Umlagerung in die isomere Glyoxalbis-2-hydroxyanilform äußerst farbintensive Schwermetallkomplexe (I) [4], deren Farbe auf die Ausbildung eines quasiaromatischen Fünfringmetallchelates der α-Diiminstruktur (II) zurückgeführt wurde [5].



I



II

Durch systematische Variation der Diketokomponente und der o-Aminophenolkomponente sollte festgestellt werden, wie weit eine Strukturänderung ohne Verlust der komplexbildenden Eigenschaften möglich ist.

Die Infrarotabsorption im KBr-Bereich von ungesättigten Chelaten sollte nach Zuordnung der Metall-Ligandschwingungen Aufschluß über die Bindungsordnung dieser Bindungen geben.

Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Komplexen sind drei theoretische Annäherungen gebräuchlich:

1. die Methode der Valenzstrukturen (VB) nach L. Pauling [6],
2. die Kristallfeldtheorie [7,8] nach H. Bethe,
3. die Ligandenfeldtheorie [8] nach K.S. Mulliken, die eine Kombination der Kristallfeldtheorie mit der Methode der Molekülbahnen (MO) darstellt.

Nach der VB-Methode konnte das magnetische Verhalten der Komplexe befriedigend wiedergegeben werden. Jedoch sind keine

quantitativen Aussagen, vor allem nicht über die Lichtabsorption der Komplexe, möglich. Die Methode der Grenzstrukturen führte aber zu zwei für unsere Betrachtungen wichtigen qualitativen Formulierungen:

a) Als Folge der koordinativen Bindung erhält das elektropositive Zentralion negative Formalladungen. Diese elektrostatisch ungünstige Anordnung kann dadurch beseitigt werden, daß die Ligandenatome mittels einer koordinativen Doppelbindung die negativen Ladungen übernehmen und so eine gleichmäßige Ladungsverteilung über das Gesamtmolekül erreicht wird. Bei Cyano- oder Carbonylkomplexen entstehen auf diese Weise Kumulensysteme, wodurch die Bindungsordnung der Dreifachbindung erniedrigt wird (vgl. Lit.6, S.314).
b) Im Rahmen dieser Vorstellung versuchten M. Calvin und K.W. Wilson [9] die Stabilität der Metallchelate von 1,3-Diketonen durch die Ausbildung eines cyclisch konjugierten "quasiaromatischen" 6-Ringsystems unter Einschluß von Metall-Liganddoppelbindungen zu erklären.

Die Kristallfeldtheorie ermöglicht zwar quantitative Berechnungen der spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften der Komplexe, indem sie das Verhalten der Terme des Zentralions im Feld der als Punktladungen dargestellten Ligandenatome untersucht, liefert aber keine Aussage über die Wirkung des Metallions auf die Liganden.

Die Ligandenfeldtheorie , d.h. die MO-Theorie für Komplexe, berücksichtigt nun außer der Aufspaltung der Zentralionterme durch das Ligandenfeld die Überlappung der Orbitale der Ligandenatome und des Zentralions. Neuere Berechnungen ergaben, daß sowohl bei planaren vierfachkoordinierten [10] als auch bei oktaedrischen sechsfachkoordinierten [11] Komplexen neben den koordinativen σ-Bindungen (rotationssymmetrisch zur Verbindungsachse der beteiligten Atome) koordinative π-Bindungen (die Verbindungsachse der beteiligten Atome liegt auf einer Knotenfläche) ausgebildet werden. Man muß also auch im Rahmen der MO-Theorie Metall-Liganddoppelbindungen berücksichtigen.

Bei der Einelektronentheorie der Molekülbahnen (MO) werden die Molekülorbitale durch Linearkombination von Einelektronenorbitalen geeigneter Symmetrie erhalten. In das so erhaltene Molekülorbitalschema werden dann erst die vorhandenen Elektronen unter Berücksichtigung des Pauliprinzips eingesetzt.

Die koordinativen π-Bindungen kommen durch Überlappung von p-Ligandenorbitalen mit nd- und (n+1)p-Metallorbitalen zustande. Besitzt der Ligand ein π-Bindungssystem (wie z. B. die Metallcarbonyle oder Cyanokomplexe), so muß außerdem noch die Überlappung der antibindenden π^*-Ligandenmolekülorbitale mit den nd- und (n+1)p-Orbitalen des Zentralions berücksichtigt werden. Je nach der ursprünglichen Besetzung der Atomorbitale kann die koordinative π-Bindung aus der Überlappung besetzter p-Ligandenorbitale mit freien d-Orbitalen des Zentralions oder freier p-Ligandenatomorbitale bzw. π^*-Ligandenmolekülorbitale mit besetzten d-Orbitalen des Metalls erfolgen. Der letzte Fall ist in der Komplexchemie als "back donation" bekannt [10,12]. Diese "back donation" bewirkt den in der VB-Methode geforderten Ladungsausgleich.

Wenn nun die p-Ligandenorbitale Teil eines konjugierten π-Elektronensystems sind, so ist es theoretisch durchaus möglich, daß durch die Einführung eines Übergangsmetallions bei Chelaten das Konjugationssystem vergrößert wird und ein Bindungsausgleich infolge cyclischer Elektronendelokalisation stattfindet. Dies führt zu folgenden experimentell feststellbaren Veränderungen: Die Doppelbindungen des Liganden sind im Chelatring nicht mehr hydrierbar [14], ihre charakteristischen IR-Valenzschwingungen sind nach kleineren Wellenzahlen verschoben [14,15], und die Lichtabsorptionsspektren der Liganden sind durch die Komplexbildung völlig verändert. Weil nun auch noch in jedem Chelatring der α-Diiminstruktur die Hückelregel [13] mit 6 π-Elektronen (4 Liganden-p-elektronen und zwei Metall-d-elektronen) erfüllt ist, faßte E. Bayer [5] diese Eigenschaften unter dem Begriff "quasiaromatisches Verhalten bei ungesättigten Chelatringen" zusammen. Da diese

Bezeichnung von vornherein mit allen Definitionsschwierigkeiten des aromatischen Charakters behaftet ist, wird im folgenden von cyclischer Elektronendelokalisation gesprochen. Die MO π-Bindungsordnungen in den ungesättigten Chelatringen wurden bisher noch nicht theoretisch berechnet. Um nun die Größe des Delokalisationseffektes im Vergleich zu heteroaromatischen Verbindungen, wie z. B. den Azinen, abschätzen zu können, sollte ein empirisches Verfahren gesucht werden, das gestattet, aus einer meßbaren Größe auf die π-Bindungsordnung der CN-Doppelbindung im Chelatring zu schließen. Deshalb sollte eine Beziehung zwischen der MO π-Bindungsordnung und der Wellenzahl der IR-Valenzschwingung für CN- und CO-Bindungen bei Chelaten aufgestellt werden, die dann auf Chelate, deren Doppelbindungen nicht mehr katalytisch hydrierbar sind, angewandt werden kann.

Um diese Beziehungen mit Sicherheit anwenden zu können, sollten die IR-Spektren der untersuchten Schiffschen Basen, soweit es durch vergleichende IR-Spektroskopie möglich ist, zugeordnet werden.

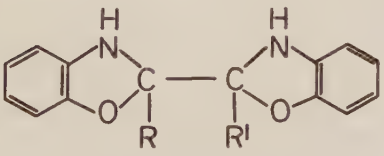
B. Allgemeiner Teil

1. Abwandlung der Struktur des Glyoxalbis-2-hydroxyanils

1.1. Variation der Diketokomponente

1.11. Ersatz des Glyoxals durch Cyclohexandion-1,2 und Phenylglyoxal

Bei der Reaktion von einem Mol Glyoxal mit zwei Molen o-Aminophenol wird anstelle des offenkettigen Glyoxalbis-2-hydroxyanils die isomere Ringform des 2,2'-Bisbenzoxazolinyls (IIIa) gebildet [1,3].



III

IIIa: R = R' = H

IIIb: R = R' = CH_3

IIIc: R = H, R' = CH_3

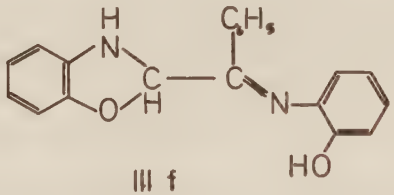
IIId: R-R' = $-(CH_2)_4-$

IIIe: R = H, R' = C_6H_5

Der Strukturbeweis wurde durch die Untersuchung der IR- und UV-Absorptionsspektren [1,3] sowie durch die erschwerte katalytische Hydrierung [14] erbracht. Im IR-Spektrum ist keine Doppelbindungsabsorption ($\omega_{C=N}$) oberhalb 1600 cm^{-1} zu beobachten. Die UV-Absorption entspricht der des o-Aminophenols mit verdoppelter Extinktion und zeigt somit das Fehlen eines konjugierten chromophoren Systems an. Weitere Derivate des 2,2'-Bisbenzoxazolinyls wurden durch Ersatz des Glyoxals durch Diacetyl (IIIb) [1] oder Methylglyoxal (IIIc) [16] erhalten.

Ebenfalls zu 2,2'-Bisbenzoxazolinylderivaten führt die Umsetzung von 2 Molen o-Aminophenol mit 1 Mol Cyclohexandion-1,2 (IIId) oder Phenylglyoxalhydrat (IIIe). Ihre IR-Spektren (Abb. 1.1a und b) zeigen die scharfe NH-Valenzschwingung bei 3330 cm^{-1} und keine CN-Doppelbindungsvalenzschwingung an. In Übereinstimmung damit steht der UV-spektroskopische Befund,

der das Fehlen eines chromophoren Systems erkennen läßt (s. Kap. 4.2). Ein abweichendes Verhalten zeigt das UV-Spektrum des 2-Phenylbisbenzoxazolinyls(s. Abb.4.5, S.78), bei dem der charakteristischen Absorptionsbande der 2,2'-Bisbenzoxazolinylderivate eine längerwellige Schulter bei 325 mμ vorgelagert ist. Da im IR-Spektrum in KBr (Abb.1.1b) keine CN-Doppelbindungsbande zu erkennen ist, könnte die längstwellige Bande so erklärt werden, daß sich in Lösung ein Gleichgewicht zwischen der Ringform IIIe und einer halbgeöffneten Konjugationsform IIIf ausbildet.

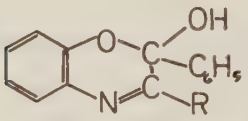


III f

Die längstwellige Absorption des Benzal-o-aminophenols liegt zwar bei 343 mμ, jedoch ist in IIIf keine planare Einstellung der beiden zur CN-Doppelbindung konjugierten Phenylringe möglich, sodaß der bathochrome Effekt der Hydroxylgruppe nicht voll wirksam wird. Zur Feststellung der Lage des Gleichgewichtes bedarf es noch weiterer Untersuchungen.

1.12. Ersatz des Glyoxals durch Benzil und Cyclopentandion-1,2

Bei der Umsetzung von o-Aminophenol mit Phenylglyoxal in wässrigem Medium hatte I. Murase [16] ein 1:1-Kondensationsprodukt mit der Struktur eines 2-Hydroxy-2-phenylbenzoxazin-1,4 (IVa) erhalten.



IV

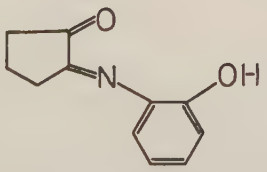
IVa: R = H
IVb: R = C_6H_5

Die Reaktion in Methanol ergab hier das 2:1-Kondensationsprodukt mit der Struktur des 2-Phenyl-2,2'-bisbenzoxazolinyls (IIIe). Unabhängig vom Mengenverhältnis der Reaktionspartner werden dagegen 1:1-Kondensationsprodukte bei der Umsetzung von o-Aminophenol mit Benzil oder Cyclopentandion-1,2 erhalten. Die beiden Reaktionsprodukte besitzen jedoch verschiedene Strukturen.

Das IR-Spektrum des 1:1-Kondensationsproduktes von o-Aminophenol mit Benzil (Abb. 1.1c) zeigt eine breite OH-Valenzschwingungsbande bei 3200 cm^{-1}, keine C=O-Bande, aber eine durch Konjugation stark erniedrigte C=N-Valenzschwingung bei 1603 oder 1558 cm^{-1}. Die Verbindung liegt als 2-Hydroxy-2,3-diphenylbenzoxazin-1,4 (IVb) vor.

Das UV-Spektrum (Tab. 4.4, S.66) zeigt neben der Absorption des o-Aminophenolchromophors bei 287 mμ eine längerwellige Absorption bei 330 mμ , die auf die Absorption eines Benzalanilchromophors zurückzuführen ist.

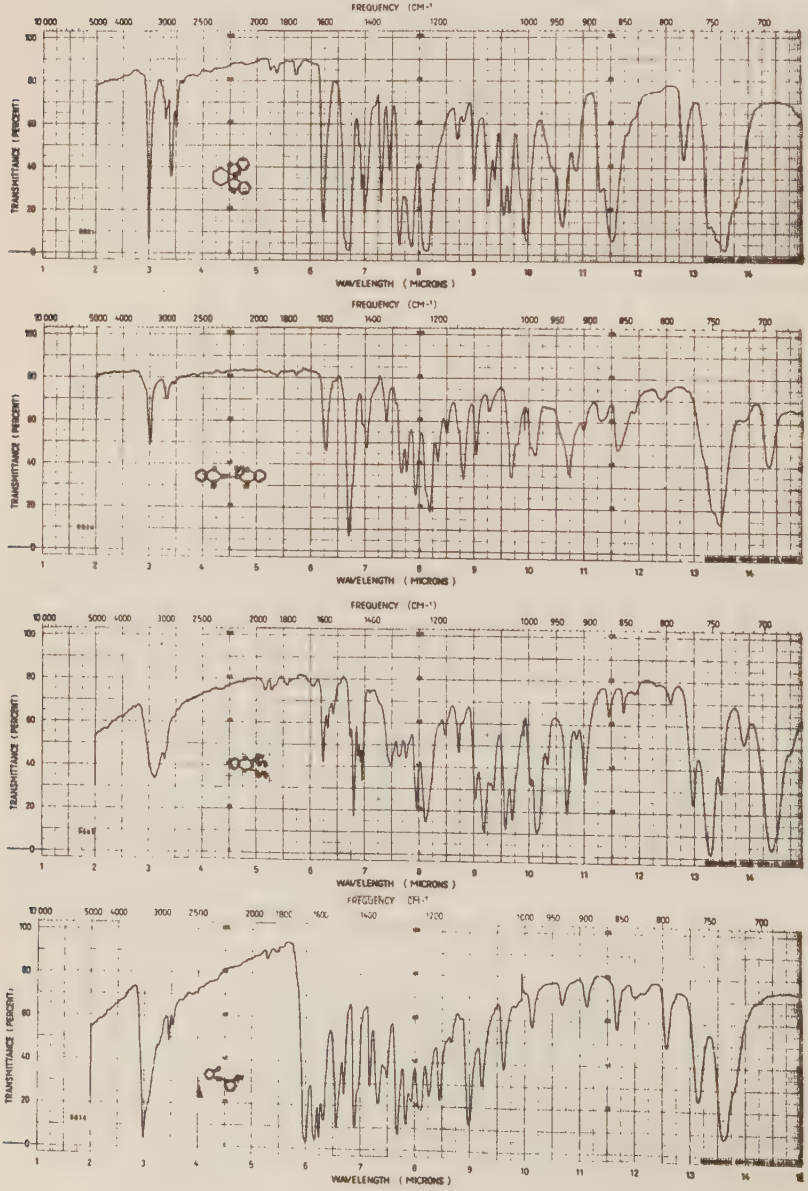
Das 1:1-Reaktionsprodukt des o-Aminophenols mit Cyclopentandion-1,2 besitzt ein völlig anderes IR-Spektrum (Abb. 1.1d). Im Doppelbindungsbereich ist eine intensive Carbonylvalenzschwingung bei 1670 cm^{-1} und eine C=N-Bande bei 1622 cm^{-1} zu erkennen, die den beiden ersten Aromatenbanden bei 1603 und 1580 cm^{-1} vorgelagert sind, während die verbreiterte XH-Valenzschwingung bei 3350 cm^{-1} einer OH-Schwingung zuzuordnen ist. Die Verbindung liegt also in einer offenkettigen Form als Cyclopentandion-1,2-mono-o-hydroxyanil (V) vor.



V

Abb. 1.1 : IR-Spektren der neuen Kondensationsprodukte von 1,2-Diketonen mit o-Aminophenol (alle in KBr)

a) Cyclohexandion-1,2-bisbenzoxazolinyl
b) 2-Phenyl-2,2'-bisbenzoxazolinyl
c) 2-Hydroxy-2,3-diphenylbenzoxazin-1,4
d) Cyclopentandion-1,2-mono-o-hydroxyanil

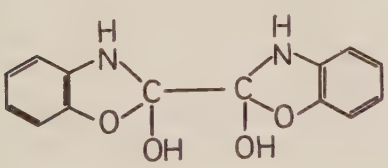


Die Carbonylgruppe von V läßt sich mit einem 2. Mol o-Aminophenol nicht mehr zur Reaktion bringen. Das Auftreten der offenkettigen Keto-Aminform ist überraschend, da G. Hase und G. Krehbiel [17] gezeigt hatten, daß Cyclopentandion-1,2 zu 100 % als Monoenol vorliegt.

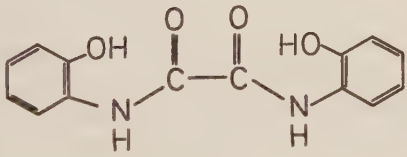
Bei der Reaktion von o-Aminophenol mit 1,2-Diketonen können drei verschiedene Strukturtypen erhalten werden: Derivate des 2,2'-Bisbenzoxazolinyls, des Benzoxazin-1,4 und in Sonderfällen o-Hydroxyanilderivate. Die IR-Spektren der neu dargestellten Vertreter dieser drei Verbindungstypen sind in Abb. 1.1 zusammengestellt.

1.13. Reaktion von o-Aminophenol mit Oxalylchlorid

Um ein Derivat des Bisbenzoxazolinyls mit funktionellen Gruppen an den Verbrückungsatomen darzustellen, wurden 2 Mole o-Aminophenol mit 1 Mol Oxalylchlorid in Dioxan umgesetzt. Wie das IR-Spektrum (Abb. 1.2) zeigt, liegt das 2:1-Reaktionsprodukt jedoch nicht als 2,2'-Dihydroxy-2,2-bisbenzoxazolinyl (VIa), sondern offenkettig als Oxalyldi-(2-hydroxyanilid) (VIb) vor.

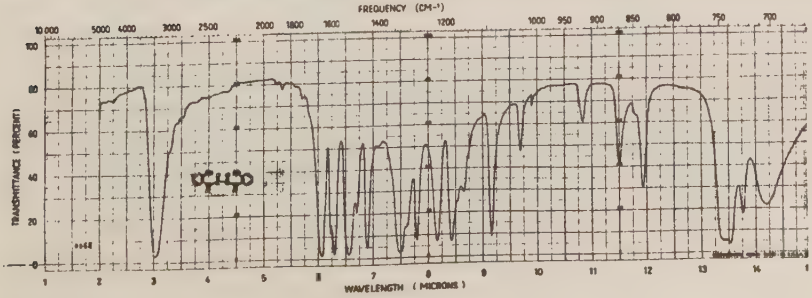


VIa



VIb

Abb. 1.2 IR-Spektrum von Oxalyldi-(2-hydroxyanilid) in KBr

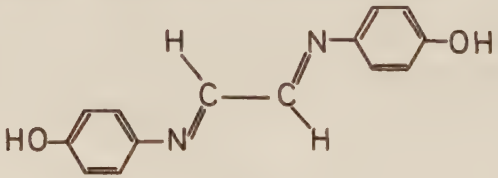


Die Amidstruktur (VIb) ist am Auftreten der Amidbande I (hauptsächlich C=O-Charakter) bei 1650 cm^{-1} und der Amidbande II (hauptsächlich ebene NH-Deformationsschwingung) bei 1528 cm^{-1} zu erkennen. Die breite XH-Valenzschwingung bei 3300 cm^{-1} ist einer durch Assoziation verbreiterten OH-Valenzschwingung zuzuschreiben.

1.2. Variation der Aminkomponente der Glyoxalbis-(2-hydroxyanil)-Struktur

1.21. Umsetzung von Glyoxal mit p- und m-Aminophenol

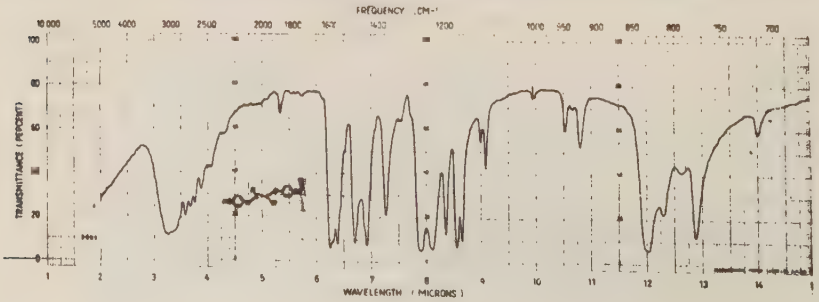
Um eine Modellsubstanz für das hypothetische offenkettige Glyoxalbis-(2-hydroxyanil) (im folgenden als GBHA bezeichnet) zu erhalten, wurde Glyoxal mit 2 Molen p-Aminophenol umgesetzt. Dabei entsteht das gelbe Glyoxalbis-(4-hydroxyanil) (VII), das ein trans-planares Konjugationssystem unter Einschluß der beiden Phenylreste ausbilden kann.



VII

Das spektroskopische Verhalten dieser Verbindung wird später eingehend erörtert (IR-Spektrum S. 39 , UV-Absorption S. 68).

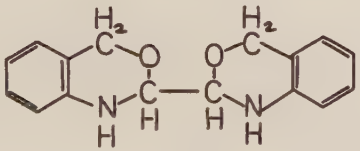
Abb. 1.3 IR-Spektrum von Glyoxalbis-(4-hydroxyanil) in KBr



Die Umsetzung von Glyoxal mit m-Aminophenol führt dagegen in heftiger Reaktion zu dunklen, polymeren Produkten. Das erwartete Dianil konnte nicht erhalten werden, da die m-ständigen Elektronendonatoren gemeinsam die o- und p-Stellung so aktivieren, daß bereits ohne Säure- oder Basenkatalyse Kernsubstitution unter Bildung von Polykondensationsprodukten (analog den Phenol-Formaldehydkondensaten) eintritt.

1.22. Reaktion von Glyoxal mit o-Aminobenzylalkohol und o-Hydroxybenzylamin

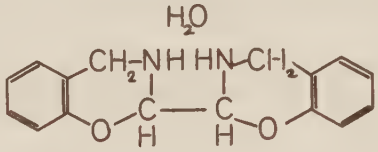
Die Umsetzung von 2 Molen o-Aminobenzylalkohol mit 1 Mol Glyoxal führt zu einem 2:1-Kondensationsprodukt, einer schwer löslichen, farblosen Verbindung. Das IR-Spektrum (Abb.1.4a) zeigt keine Doppelbindungsabsorption oberhalb der Aromatenbanden bei 1605 und 1585 cm^{-1}, dagegen eine scharfe NH-Valenzschwingung bei 3350 cm^{-1}. Es ähnelt den 2,2'-Bisbenzoxazolinylspektren (Abb.1.1a und b, S.8), sodaß die Verbindung als (3,6-Dihydro)-2,2'-bisbenzoxazinyl (VIII) vorliegt.



VIII

Diese Struktur wird durch die UV-Absorption (s.S.66) bestätigt, da die längstwellige Absorption bei 289 mμ einer Aromatenabsorption entspricht und somit kein chromophores Konjugationssystem vorhanden sein kann. Im Gegensatz zum 2,2'-Bisbenzoxazolinyl tritt in alkalischem Medium keine Veränderung der UV-Absorption auf. Die Verbindung wird also nicht mehr in die offenkettige isomere Dianilform umgelagert.

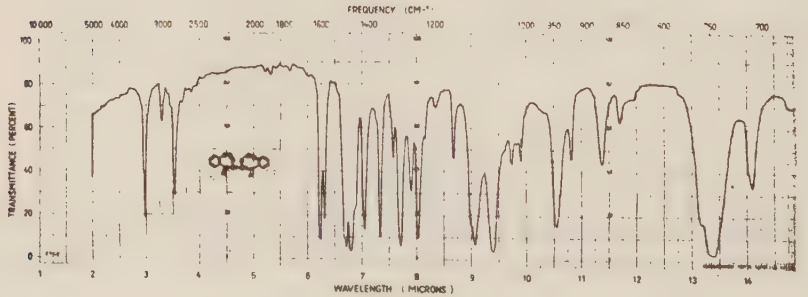
Bei der Reaktion von 2 Molen o-Hydroxybenzylamin mit 1 Mol Glyoxal in wässrigem Medium entsteht ein farbloses, sehr schwer lösliches Kristallpulver, das beim Umkristallisieren aus Dimethylformamid zersetzt wird. Die Analyse weist die Verbindung als Monohydrat des 2,2'-(3,4-Dihydro)bisbenzoxazinyls(IX) aus.



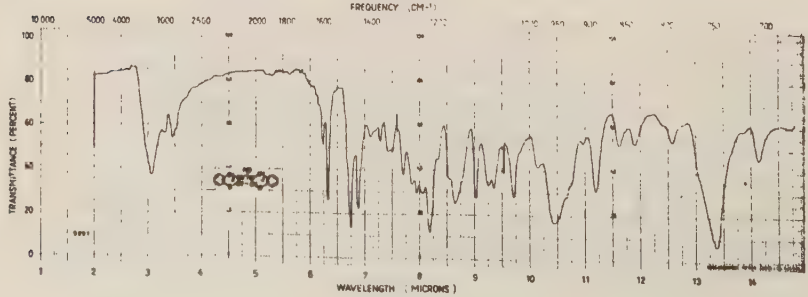
IX

Abb. 1.4 IR-Spektren der (Dihydro)-2,2'-bisbenzoxazinyl-derivate in KBr

a) 2,2'-(3,6-Dihydro)bisbenzoxazinyl
b) 2,2'-(3,4-Dihydro)bisbenzoxazinylmonohydrat



a



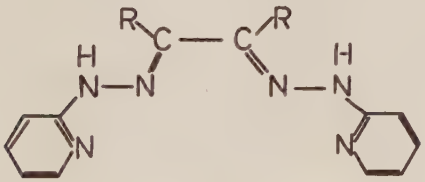
b

Das IR-Spektrum (Abb.1.4b) ist in Übereinstimmung mit der angenommenen Struktur IX. Die NH-Valenzschwingung ist von der breiten Wasserabsorptionsbande bei 3250 cm^{-1} verdeckt. Oberhalb 1600 cm^{-1} ist keine C=N-Valenzschwingung zu erkennen, die im Falle der aliphatischen α-Diiminstruktur um 1650 cm^{-1} zu erwarten wäre (2,2'-bis- Δ^1-Dipiperideyl [15]; $\omega_{C=N}$ = 1660 und 1645 cm^{-1}).

Die UV-Absorption (längstwellige Banden bei 280 und 273 mμ) kann nicht zum Strukturbeweis herangezogen werden, da eine etwaige CN-Doppelbindung nicht in Konjugation zum Phenylring steht und deshalb keine langwellige Absorption bewirken würde.

1.23. Reaktion von Glyoxal mit α-Hydrazinopyridin

Die Umsetzung von 1 Mol Glyoxal mit 2 Molen α-Hydrazinopyridin führt zu Glyoxalbis-(α-pyridinhydrazon) (Xa), einer gelben, schwer löslichen Verbindung.



X

Xa: R = R' = H

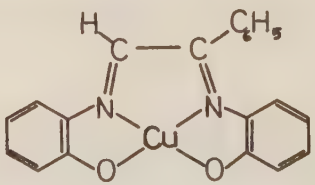
Xb: R = R' = CH_3

Hier liegt die α-Diiminstruktur des Glyoxalbis-(2-hydroxyanil) offenkettig vor, während die aromatische CC-Bindung durch eine NH-C-Gruppe und das Phenolatsauerstoffatom durch das gut zur Komplexbildung befähigte Pyridinstickstoffatom ersetzt ist. Die Komplexbildungeigenschaften der entsprechenden Diacetylverbindung (Xb) wurde vor kurzem von B. Chiswell und F. Lions [18] untersucht.

1.3. Komplexbildungsvermögen der dargestellten neuen Verbindungen

Die Fähigkeit der Komplexbildung bei Verbindungen des Bisbenzoxazolinyltyps hängt außer von der Lage des p_H-abhängigen Gleichgewichtes zwischen offenkettiger α-Diiminform und Ringform von der Möglichkeit der Ausbildung der zur Komplexbildung notwendigen cis-planaren offenkettigen Struktur ab. Beide Faktoren sind dem Einfluß sterischer Effekte bei der Einführung von Substituenten in die verbrückenden 2,2'-Stellungen unterworfen. So ist z.B. beim 2,2'-Dimethylbisbenzoxazolinyl (IIIb) sowohl die Umlagerung in die offenkettige Form[3] (erkennbar an der UV-Absorption in alkalischem Medium) als auch die zur Komplexbildung benötigte cis-planare Form[4] sterisch behindert, sodaß keine Komplexe erhalten werden können. Im Falle des 2-Methylbisbenzoxazolinyl (IIIc) tritt beim Kochen einer äthanolischen Lösung mit Kupferacetat die tief blaue Färbung des Cu-GBHA-Komplexes auf, jedoch konnte der Komplex von I. Murase [19] nicht isoliert werden.

Die Umsetzung von 2-Phenylbisbenzoxazolinyl (IIIe) mit Kupferacetat führt zu einer tief blauen Lösung, aus welcher der blauschwarze Kupferkomplex der Struktur XI erhalten wird, der im Gegensatz zum schwer löslichen Dihydrat des Cu-GBHA leichter löslich ist und ohne Koordinationswasser anfällt.

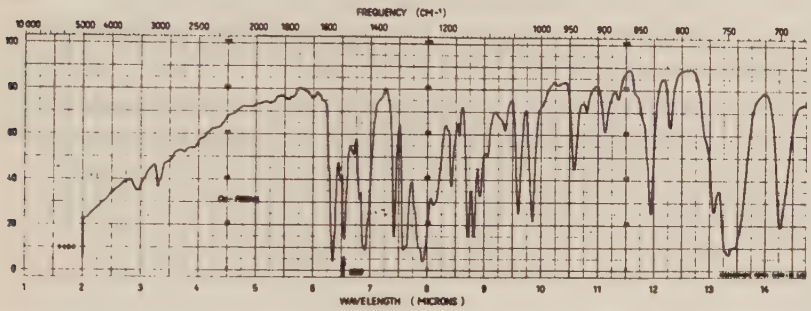


XI

Durch Einführung der sperrigen Phenylgruppe kann sowohl die Anordnung der Moleküle im Kristallgitter behindert als auch die Solvatationsmöglichkeit der Lösungsmittelmoleküle vergrößert werden, was die größere Löslichkeit erklärt.

Das IR-Spektrum in Abb. 1.5 zeigt deutlich die starke durch die Komplexbildung erniedrigte CN-Doppelbindungsabsorption bei 1525 cm^{-1}.

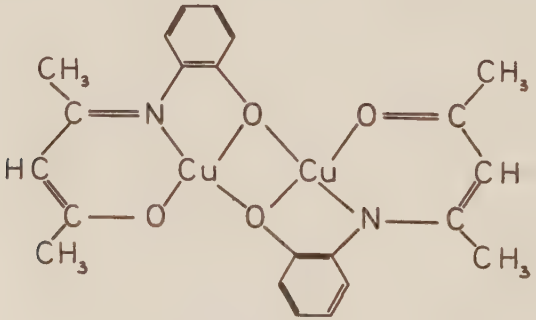
Abb. 1.5 IR-Spektrum des Phenylglyoxalbis-(2-hydroxyanil)-kupferchelates in KBr



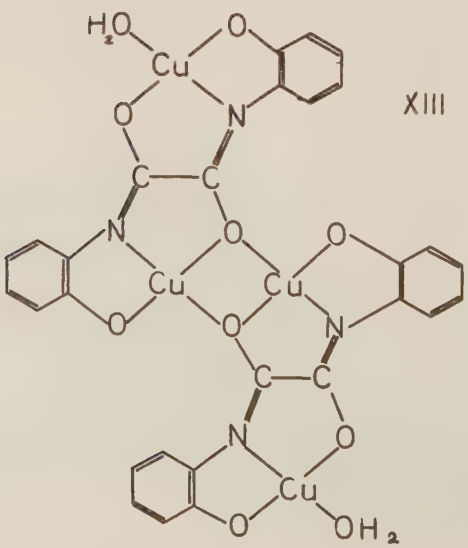
Während beim Übergang vom Glyoxaldioxim zum Cyclohexandion-1,2-dioxim die komplexbildenden Eigenschaften infolge der Fixierung der cis-planaren Anordnung verbessert werden, liegen die Verhältnisse bei den Komplexbildnern des GBHA-Typs wegen der der Komplexbildung vorgelagerten Umlagerung anders. Die UV-Absorption des Cyclohexandion-1,2-bisbenzoxazolinyls (IIId) ist in 1n methanolischer Natronlauge dieselbe wie in Methanol, folglich tritt in alkalischem Medium keine Umlagerung in die komplexbildende Dianilform auf. Bei der Umsetzung mit Kupferacetat in Methanol entsteht weder die intensive Farbe der GBHA-Komplexe noch kann nach Einengen der Lösung eine definierte Verbindung erhalten werden.

Beim Cyclopentandion-1,2-mono-o-hydroxyanil (V) ist das für die charakteristischen Komplexbildungseigenschaften der GBHA-Struktur verantwortliche α-Diiminsystem nicht mehr vorhanden. Die Komplexbildungstendenz muß deshalb mit der des Benzal-o-hydroxyanils verglichen werden. Dieses System ist nun dadurch charakterisiert, daß unter dem Einfluß des Metallions die Schiffsche Base sehr schnell hydrolysiert wird [20]. Es ist jedoch möglich, von beiden Verbindungsklassen Hydrolysenzwischenprodukte, d.h. sowohl mit o-Aminophenol als auch dem Liganden koordinierte Chelate, zu erhalten (vgl. experimenteller Teil S.119).

Bei der Umsetzung von Oxalyldi-(2-hydroxyanilid) mit Kupferacetat entsteht ein sehr schwer löslicher, dunkelgrüner Kupferkomplex, bei dem zwei Kupferatome pro Ligandenmolekül gebunden sind. Der Komplexbildner wirkt somit nicht, wie erwartet wurde, als vierzähliger, sondern als dreizähliger Ligand. Die Klasse der scheinbar dreifach koordinierten grünen Kupferchelate ist durch strukturelle Besonderheiten, wie z.B. Cu-Cu δ-Bindungen, gekennzeichnet [21,22]. In Analogie zu der durch Röntgenuntersuchung gesicherten Struktur [23] des Kupfer-acetylaceton-2-hydroxyanils (XII) wird für den hier dargestellten Komplex die zweikernige Struktur XIII vorgeschlagen.



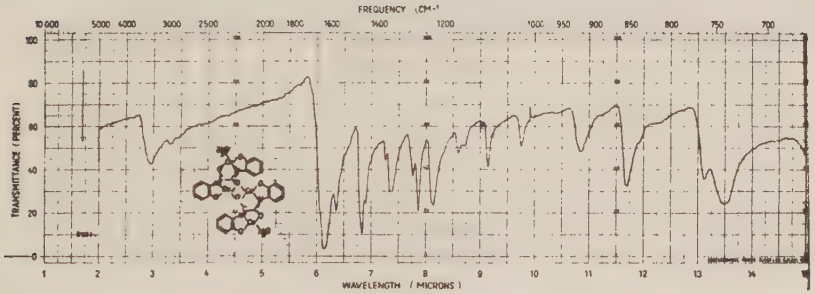
XII



XIII

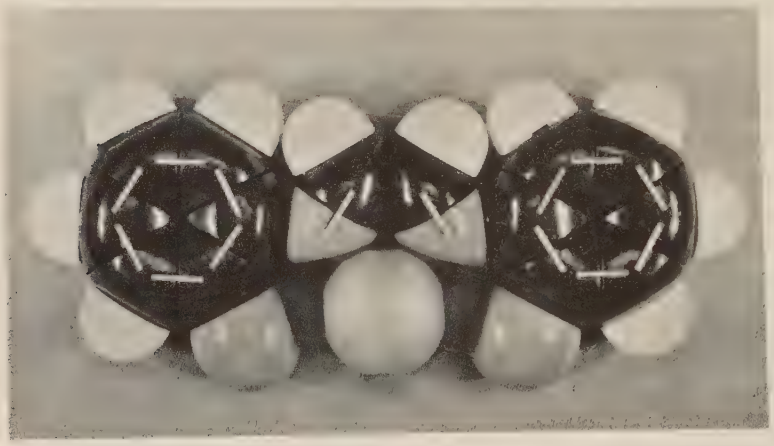
In Abb.1.6 ist das IR-Spektrum des Chelates wiedergegeben. Aus dem Vergleich mit dem Spektrum des freien Komplexbildners (Abb.1.2, S.9) ist ersichtlich, daß die beiden Amidbanden bei 1650 und 1528 cm^{-1} verschwunden sind. An ihre Stelle tritt die breite Absorption bei 1625 cm^{-1}, die O=C-, N=C- und C=C-Schwingungsanteile enthält. Die starke XH-Valenzschwingung bei 3300 cm^{-1} ist durch eine breite, mittelstarke Wasserabsorptionsbande bei 3400 cm^{-1} ersetzt. Auffallend ist noch das Fehlen der starken und breiten, nichtebenen OH-Deformationsschwingung des Komplexbildners bei 705 cm^{-1}.

Abb.1.6 IR-Spektrum von Kupfer-oxalyldi-(2-hydroxyanilid) in KBr

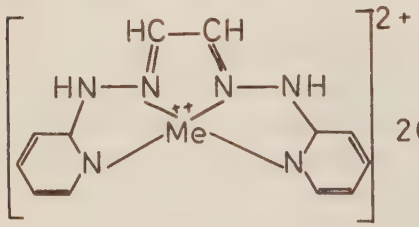


Am Kalottenmodell des GBHA-Nickelkomplexes ist zu sehen (Abb.1.7), daß die Sauerstoffatome sehr weit vom Metall entfernt sind. Durch Einschieben zweier Methylenbrücken zwischen die Phenylkerne und Stickstoffatome oder zwischen die Phenylkerne und die Sauerstoffatome sollte versucht werden, in einem neuen Typ von Komplexbildner die Sauerstoffatome näher an das Metall heranzubringen, um eine bessere Überlappung zu erhalten. Die mit diesem Ziel synthetisierten Verbindungen 2,2'-(3,6-Dihydro)bisbenzoxazinyl (VIII) und 2,2'-(3,4-Dihydro)bisbenzoxazinyl (IX) liegen nun wieder in einer Ringform vor und lassen sich nicht in eine offenkettige Form umlagern. Die UV-Spektren sind in 1n methanolischer Natronlauge und in Methanol identisch. Bei der Umsetzung mit Kupfersalzen tritt keine Farbvertiefung ein, und aus der Lösung sind keine definierten Komplexe zu erhalten.

Abb.1.7 Kalottenmodell des GBHA-Nickel-(II)-Chelates



Das Glyoxalbis-(∝-pyridylhydrazon) (Xa) bildet leicht anionische Komplexe vom Typ XIV.



XIV

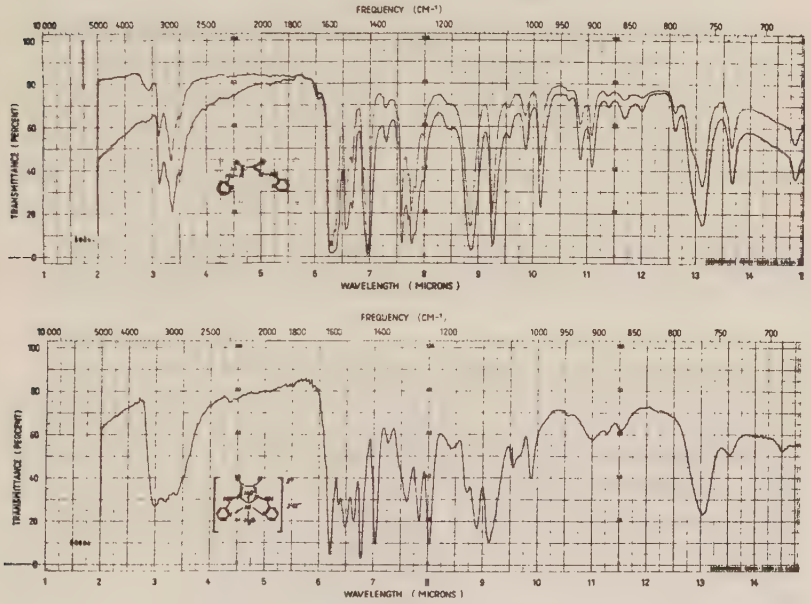
XIVa: Me = Cu, x=0 braun
XIVb: Me = Ni, x=2 orange
XIVc: Me = Fe, x=1 schwarz-grün

Diese sind jedoch nicht so intensiv farbig wie die Chelate des GBHA. Das IR-Spektrum des Nickelkomplexes ist in Abb.1,8a dem des freien Komplexbildners (Abb.1.8b) gegenübergestellt.

Nach A. R. Katritzky [24] sind bei ∝-substituierten Pyridinen folgende Pyridinringabsorptionen zwischen 1650 und 1400 cm^{-1} zu erwarten: 1615 - 1585 (A_1), 1572 ± 4 (B_1), 1471 ± 6 (A_1) und 1433 ± 5 (B_1) cm^{-1}. Außerdem fällt in diesen Bereich die

ebene NH-Deformationsschwingung, deren Lage bei sekundären Aminen nicht genau bekannt ist, und die CN-Doppelbindungsabsorption.

Abb.1.8 IR-Spektren von Glyoxalbis-(α-pyridylhydrazon) (a) und dessen Nickelchelat (b) in KBr

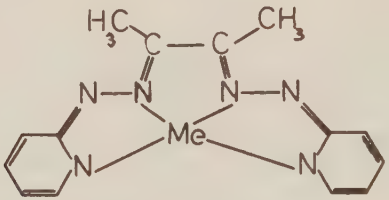


Sowohl beim freien Liganden als auch beim Chelat sind genau 6 Banden in diesem Bereich zu erkennen:

Xa	1595	1583	1570		1527	1500	1438 cm^{-1}
Ni-Chelat	1612		1572	1540	1508	1476	1420 cm^{-1}

Ordnet man folgende Banden in Übereinstimmung mit der oben angegebenen Bereichstabelle den Pyridinabsorptionen zu (in Klammer die Werte für das Ni-Chelat): 1595 (1612), 1570 (1572), 1500 (1476) und 1438 (1420) cm^{-1}, so verbleiben die Banden bei 1583 (1540) und 1527 (1508) als C=N-Valenzschwingung bzw. NH-Deformationsschwingung. Es tritt wie bei den GBHA-Komplexen eine längerwellige, aber geringere Verschiebung der CN-Doppelbindungsabsorption auf.

Wie B. Chiswell und F. Lions [18] beim Diacetylbis-(α-pyridylhydrazin) gezeigt haben, können die Chelate der ionischen Form XIV durch Zugabe von Alkali in Neutralkomplexe der Form XV umgewandelt werden.

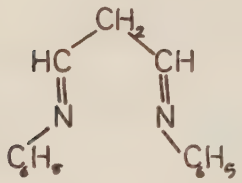


XV

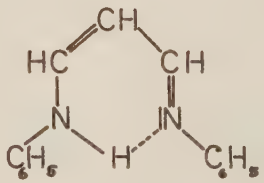
Diese sind wesentlich farbintensiver als die ionischen Komplexe XIV und scheinen den GBHA-Komplexen direkt vergleichbar zu sein.

1.4. Malodianil und dessen Komplexbildung

Bei der Umsetzung von β-Äthoxyacroleindiäthylacetal mit Anilin entsteht Malodianil (XVI).



XVI a

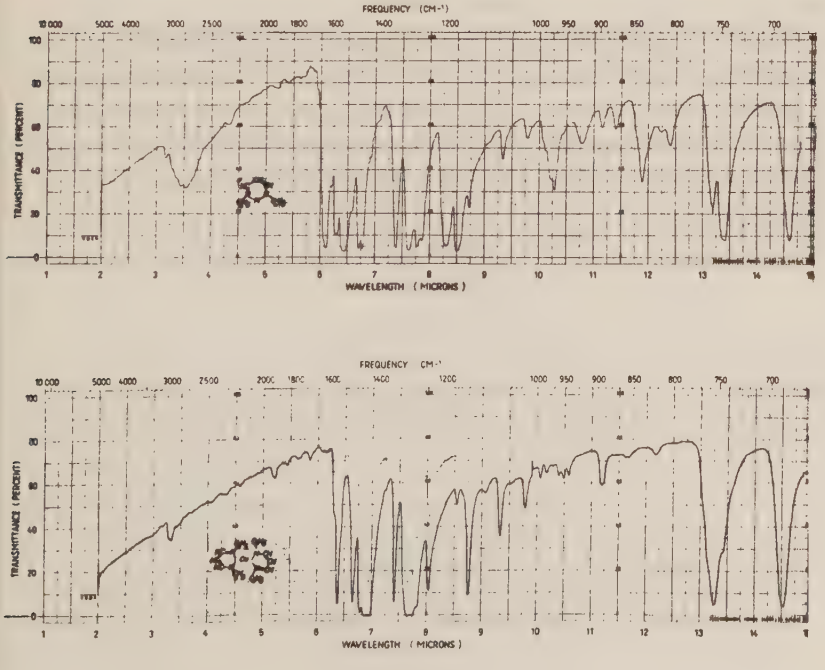


XVI b

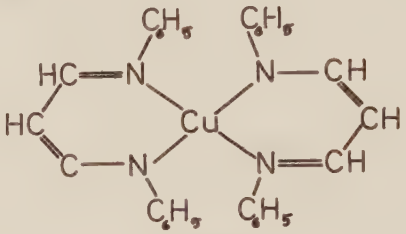
Diese Verbindung liegt nun nicht in der Dianilform XVIa, sondern in der konjugierten Enaminform XVIb mit einer innermolekularen Wasserstoffbrücke vor. Die UV-Absorption (s. S. 71) bestätigt das Vorhandensein eines ausgedehnten konjugierten Systems, während in der Form XVIa die Konjugation durch eine Methylenbrücke unterbrochen wäre. In 1n methanolischer Natronlauge tritt keine Veränderung der UV-Absorption ein, was zeigt, daß das Aminowasserstoffatom noch nicht genügend

acidifiziert ist, um als Proton in Lösung entfernt zu werden. Das IR-Spektrum in Abb.1.9a zeigt eine als Folge der Wasserstoffbrückenbindung verbreiterte und langwellig verschobene NH-Valenzschwingung von 3000 bis 2500 cm^{-1}. Im Doppelbindungsbereich sind neben den Aromatenabsorptionsbanden bei 1592, 1583, 1491 und 1478 cm^{-1} zwei starke Banden bei 1636 und 1556 cm^{-1}, sowie zwei mittelstarke Banden bei 1610 und 1520 cm^{-1} zu erkennen. Während die Natur der beiden mittelstarken Banden unklar ist, können die starken Banden bei 1636 und 1556 cm^{-1} als gekoppelte Doppelbindungsschwingungen mit vorwiegend C=C- bzw. C=N-Charakter aufgefaßt werden. Die breite Bande bei 1520 cm^{-1} enthält noch einen NH-Deformationsschwingungsanteil.

Abb.1.9 IR-Spektren von Malodianil (a) und dessen Kupferchelat (b) in KBr



Das Malodianil bildet mit Kupferacetat in methanolischer Lösung einen schwer löslichen, dunkelgrünen Kupferkomplex der Struktur XVII.



XVII

Dieses Chelat ist den 6-Ringchelaten der 1,3-Diketoverbindungen völlig analog gebaut, nur sind die koordinierten Sauerstoffatome durch Stickstoffatome ersetzt. Wie bei den 1,3-Diketochelaten [25] ist auch bei diesem ersten Vertreter der Verbindungsklasse der 1,3-Diiminchelate eine cyclische Delokalisation im Chelatring unter Einschluß des Metallatoms zu erwarten. Das IR-Spektrum des Cu-Chelates in Abb.1.9b zeigt nun neben den geringfügig verschobenen Aromatenabsorptionsbanden bei 1585, 1572, 1504 und 1437 cm^{-1} zwei neue starke Banden bei 1457 und 1441 cm^{-1}, die den als Folge der Komplexbildung verschobenen CC- bzw. CN-Doppelbindungsabsorptionen zuzuordnen sind.

2. Vergleichende Schwingungszuordnungen von Infrarotspektren Schiffscher Basen und ihrer Chelate

Bei der Überführung Schiffscher Basen in ihre Chelate werden die IR-Absorptionen der Liganden verändert. Um möglichst die Gesamtheit der Veränderungen und nicht nur die auffälligsten Verschiebungen charakteristischer Gruppenfrequenzen, wie z.B. der C=O- und C=N-Schwingungen zu erfassen, sollte versucht werden, die IR-Spektren einiger Komplexbildner so weit als empirisch möglich zuzuordnen. Die hier angewandte Methode der vergleichenden Infrarotspektroskopie soll zunächst eine Diskussionsgrundlage für weitere physikalische Untersuchungen (Aufnahmen in polarisiertem Licht, Isotopensubstitutionen) liefern. Außerdem kann das Konzept der charakteristischen Gruppenschwingungen wegen seiner Nichtberücksichtigung von Schwingungskoppelungen nur zu einem näherungsweisen Bild führen.

Da bei Benzolderivaten viele Schwingungen auftreten, die nur vom Substitutionstyp und nicht vom Substituenten abhängen, ist es sinnvoll, von bekannten Zuordnungen einfacher Derivate ausgehend die gewünschte Zuordnung durchzuführen.

Zur Bezeichnung der Schwingungen werden nach K.W.F. Kohlrausch [26] folgende Symbole benutzt:

ν = Valenzschwingung einer XH-Bindung
δ = ebene Deformationsschwingung einer XH-Bindung
γ = nichtebene Deformationsschwingung einer XH-Bindung
ς = ebene Pendelschwingung einer XH_2-Gruppe (rocking vibr.)
κ = nichtebene Kippschwingung einer XH_2-Gruppe (wagging vibr.)
τ = Drillschwingung einer XH_2-Gruppe (twisting vibr.)
ω = Valenzschwingung von Gerüstatomen
Δ = ebene Deformationsschwingung von Gerüstatomen
Γ = nichtebene Deformationsschwingung von Gerüstatomen
A, B } Kennzeichnung der Symmetrieklassen

Tab.2.1 Charakteristische Ringschwingungen mono- und disubstituierter Benzolderivate

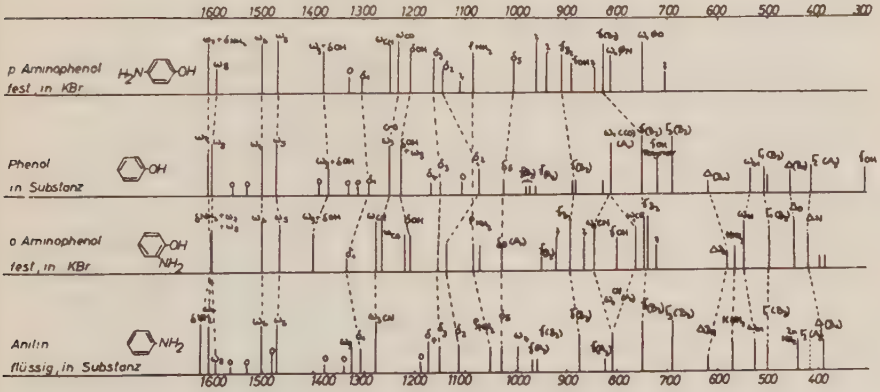
Schwingungsbezeichnung nach Kohlrausch[26]	Symmetrieklasse	Frequenzbereiche nach Maier u. Englert[29] monosubst.	Frequenzbereiche nach A.R. Katritzky[24] o-disubst.	Frequenzbereiche nach A.R. Katritzky[24] p-disubst.
ω_7	A_1	um 1600	1607±9	1606±6
ω_8	B_1	1570-1600	1577±4	1579±6
ω_6	A_1	1480-1500	1510-1460	1520-1480
ω_5	B_1	1440-1470	1447±10	1409±8
ω_9	B_1	1295-1325		
ω_4(breathing)	A_1	um 1000w		
$\omega_3(\phi\text{-x})$	A_1	1190-1300		
$\omega_1(\phi\text{-x})$	A_1	784-906		
ω_2	B_1	620		
$\omega_{11}(\phi\text{-x})$	A_1	530-270		
δ_1 (CH)	B_1	1295-1325	1269±17	1258±11
δ_2 (CH)	B_1	1053-1080	1125±14	1111±7
δ_3 (CH)	A_1	1045-1177	1160±4	1175±6
δ_4 (CH)	B_1			
δ_5 (CH)	A_1	1018-1030	1033±11	1013±5
γ(CH)	B_2	975-990vw		
γ(CH)	A_2	955-970vw		
γ(CH)	B_2	875-905m		
γ(CH)	A_2	825-845w		
γ(CH)	B_2	725-760ss	751±7	817±13
Γ_3	B_2	675-695s		
Γ_1	B_2	465-448		
Γ_4	B_2	214-160		
Γ_2	A_2	400-410		

2.1. o- und p-Aminophenol

Für disubstituierte Benzolderivate sind noch keine vollständigen Schwingungszuordnungen bekannt, dagegen wurden von A.R. Katritzky [24] die Frequenzbereiche der vom Substitutionstyp abhängigen Ringschwingungen zusammengestellt. Diese sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Für die Zuordnung der Schwingungen des o- und p-Aminophenols kann außerdem auf die Totalzuordnungen des Anilins[27] und des Phenols[28] von J.C. Evans zurückgegriffen werden, die in Abb.2.1 für den hier interessierenden Bereich von 1700 bis 300 cm^{-1} als Strichdiagramme dargestellt sind.

Abb.2.1 Strichdiagramme der IR-Spektren von mono- und disubstituierten Benzolderivaten



Anilin besitzt 36 Normalschwingungen. Beim Übergang zu den disubstituierten Verbindungen o- oder p-Aminophenol (39 Normalschwingungen) werden drei CH-Schwingungen (ν_{CH}, γ_{CH} und δ_{CH}) in Gerüstschwingungen (ω_{CO}, Γ_{CO} und Δ_{CO}) umgewandelt, und es treten drei neue Schwingungen (ν_{OH}, δ_{OH} und γ_{OH}) hinzu. Von diesen wird die ν_{OH} durch intermolekulare Wasserstoffbrücken erniedrigt, während die γ_{OH} erhöht wird [30]. Die ebene Deformationsschwingung (δ_{OH}) ist bei Phenolen mit einer Gerüstschwingung gekoppelt und tritt deshalb meist zweifach auf [28], z.B. beim Phenol bei 1370 und 1230 cm^{-1}. Zur Diskussion der einzelnen Spektren werden diese in drei Bereiche eingeteilt: 1700 - 1000 cm^{-1}, 1000 - 680 cm^{-1} und 680 - 300 cm^{-1}, von denen der letzte für die Chelate als KBr-Bereich in Kapitel 3 gesondert behandelt wird.

2.11. o-Aminophenol

Bereich von 1700 bis 1000 cm^{-1}:
Die ebene Pendelschwingung der NH_2-Gruppe (δNH_2) verdeckt durch ihre breite Absorption die beiden ersten Gerüstschwingungen ω_7 und ω_8. Die weiteren Ringschwingungen ω_6 und ω_5 sind dagegen bei 1500 und 1465 cm^{-1} als starke Banden zu erkennen. Die mit der ω_9-Ringschwingung gekoppelte δOH [37] liegt bei 1400 cm^{-1} und als Dublett bei 1211 und 1222 cm^{-1} (vermutlich Kristallfeldaufspaltung), ist also gegenüber Phenol nach höheren bzw. niedereren Wellenzahlen verschoben. Die CN- und CO-Valenzschwingungen liegen sehr eng benachbart bei 1278 und 1266 cm^{-1}, wobei die intensivere Bande als ωCO betrachtet wird, die somit gegenüber Phenol um 12 cm^{-1} kurzwellig verschoben ist. Die ωCN liegt an derselben Stelle wie im Anilin (1278 cm^{-1}). Die Drillschwingung der Aminogruppe ($\wr NH_2$) tritt ebenfalls als Dublett bei 1083 und 1073 cm^{-1} auf, und zwar höher als beim Anilin (1050 cm^{-1}). Die Lage der ebenen CH-Deformationsschwingungen (δ) sind in der Bandenzuordnungstabelle (Tab.2.21) aufgeführt. Die δ_4-Schwingung der Monosubstitutionsderivate geht bei den disubstituierten Verbindungen verloren.

Tab.2.21 Wellenzahlen und Zuordnungen der IR-Absorptionen mono- und disubstituierter Benzolderivate (in cm^{-1})

Anilin	Zuordnung[27]	Phenol	Zuordnung[28]	o-Aminophenol	Zuordnung	p-Aminophenol	Zuordnung
3485s	νNH_2 B_1			3370s	νNH_2 B_1	3320s	νNH_2
3401s	νNH_2 A_1			3290s	νNH_2 A_1	3270s	νNH_2
1618s	δNH_2 A_1				δNH_2+	1605s	$\delta NH_2+\omega_7$
1603s	ω_7 A_1	1605s	ω_7 A_1	1600s	$\omega_7+\omega_8$		
1590m	ω_8 B_1	1598vs	ω_8 B_1			1588m	ω_8
1501s	ω_6 A_1	1501vs	ω_6 A_1	1500s	ω_6	1500s	ω_6
1470s	ω_5 B_1	1473vs	ω_5 B_1	1465s	ω_5	1468s	ω_5
		1370m	$\omega_9+\delta OH$	1400s	$\omega_9+\delta OH$	1380s	$\omega_9+\delta OH$
1308m	δ_1 B_1	1292vw	δ_1 B_1			1310w	δ_1
1278s	$\omega_3 CN$ A_1			1278s	$\omega_3 CN$	1250s	$\omega_3 CN$
		1252s	$\omega_3 CO$ A_1	1266s	$\omega_3 CO$	1234s	$\omega_3 CO$
		1230vs	$\delta OH+\omega_9$	1222m	$\delta OH+\omega_9$	1210s	$\delta OH+\omega_9$
				1211m			
1175m	δ_4 A_1	1169w	δ_4 A_1				
1152m	δ_3 B_1	1152w	δ_3 B_1	1153w	δ_3 A_1	1153m	δ_3
1115m	δ_2 B_1	1108w	Komb.	1138m	δ_2 B_1	1145m	δ_2
1050m	ςNH_2 B_1	1072m	δ_2 B_1	1083m	ςNH_2 B_1	1112w	
				1072m		1086s	ςNH_2
1028m	δ_5 A_1	1024w	δ_5 A_1	1027m	δ_5 A_1	1005m	δ_5
996m	ω_4 A_1						
968w	γ A_2	981vw	γCH B_2			960ss	
		974vw				940s	
957w	γ B_2	962vw	γ A_2	950w	γ B_2	918s	γ
		888w	γ B_2	921m			
874m	γ A_2	882w		893s	γ B_2	890m	γOH
		828w		864m			
823w	$\omega_1 \phi N$ A_1	812s	$\omega_1 \phi O$ A_1	843s	$\omega_1 \phi N$ A_1	843m	
				798m	γOH	826s	γCH
				763s	$\omega_1 \phi O$ A_1	813m	$\omega_1 \phi N$
747vs	γ B_2	750vs	γ B_2	745s	γ B_2		
		720	γOH	738s		750s	$\omega_1 \phi O$
689vs	Γ_3 B_2	691vs	Γ_3 B_2	722m		704m	

Bereich von 1000 bis 680 cm^{-1}:
In diesem Bereich sind vergleichende Schwingungszuordnungen sehr schwierig durchzuführen, da die nichtebenen CH-Deformationsschwingungen (γ) in ihrer Intensität stark variieren; außerdem können Schwingungsaufspaltungen als Folge von sterisch bedingten Schwingungsverstimmungen auftreten [31]. Ebenfalls nicht vorauszusagen ist das Verhalten der von der Masse des Substituenten abhängigen Ringschwingungen. Wie aus Tabelle 2.3 ersichtlich ist, liegen diese bei Phenol und Anilin jeweils sehr nahe beieinander und gehören zu derselben Schwingungsklasse, sodaß es zwischen ihnen zu Fermiresonanz [32a], d.h. zu einer ungewöhnlich großen Aufspaltung zufällig entarteter oder benachbarter Schwingungsniveaus einer Schwingungsklasse, kommen kann.

Tab.2.3 Zahlenwerte der von der Masse des Substituenten X abhängigen Schwingungen bei Benzolmonoderivaten C_6H_5X (in cm^{-1}) nach W. Lüttke [31]

X	$\omega_X(A_1)$			$\omega_X(B_1)$	$\omega_X(B_2)$
	ω_3	ω_1	ω_{11}		
OH	1258	810	531	411	240
NH_2	1277	812	528	388	233

Fermiresonanz tritt beim o-Aminophenol bei der ω_1-Schwingung auf. Während die Differenz der ungestörten ω_1-Schwingungen nur 2 cm^{-1} beträgt, wird beim o-Aminophenol eine Aufspaltung um 80 cm^{-1} auf 843 und 763 cm^{-1} beobachtet. Auffallend ist noch die Aufspaltung der starken 750 cm^{-1} γCH-Schwingung (charakteristische o-Substitutionsbande) infolge Schwingungsverstimmung in 745 und 738 cm^{-1}. Die breite, mittelstarke Absorption bei 798 cm^{-1} ist auf eine durch Assoziation erhöhte γOH zurückzuführen. Über die weiteren Banden kann keine Aussage gemacht werden.

Bereich von 680 bis 300 cm^{-1}:
In diesem Bereich liegen die ebenen und nichtebenen Deformationsschwingungen der schweren Atome. Eine vergleichende

Schwingungszuordnung, ausgehend von Phenol und Anilin, ist nur unter starken Vorbehalten möglich, zumal beim Phenol die Zuordnungen nicht übereinstimmen. So liegt die ebene Ring-Sauerstoffdeformationsbande (Δ_0, B_1) nach W.Lüttke[31] bei 411 cm^{-1} und nach J.C. Evans[28] bei 455 cm^{-1}. Hier wurde die Zuordnung von J.C. Evans übernommen; damit erhält man die in Abb.2.1 dargestellten und in Tabelle 2.22 zusammengefaßten Zuordnungen.

Tab.2.22 IR-Absorptionen im KBr-Bereich (in cm^{-1}) von Anilin, Phenol und o-Aminophenol

Anilin[27]	Zuordnung[27]	o-Aminophenol	Zuordnung	Phenol[28]	Zuordnung[28]
619	Δ B_2	581w	Δ B_2	618vw	Γ_1 B_2
570	κNH_2				
		566w	κNH_2		
		548s	ω_{11} A_1	535w	$\omega_{11}(X)$ A_1
526	$\omega_{11}(X)$ A_1				
				507m	$\Gamma_1(X)$ B_2
501	$\Gamma_1(X)$ B_2	496s	Γ_1 B_2	502	
440	2·tors.NH_2	448s	$\Delta 0$ B_1	455	$\Delta(X)$ B_1
(415)	Γ_2 A_2	420m	ΔN B_1	415	Γ_2 A_2
390	$\Delta(X)$ B_1				
				306	γ(OH)
(233)	$\Gamma_4(X)$ B_2			(242)	Γ_4 B_2

2.12. p-Aminophenol

Bereich von 1700 bis 1000 cm^{-1}:
Die CN- und CO-Valenzschwingungen liegen bei 1250 und 1234 cm^{-1}, also um 30 cm^{-1} niedriger als beim o-Aminophenol. Wieder ist die CO-Valenzschwingung die intensivere Bande. Die mit der ω_9-Ringschwingung gekoppelte δ OH liegt bei 1380 und 1210 cm^{-1}, beide ein wenig niedriger als beim o-Aminophenol. Bei 1086 cm^{-1} ist die ςNH_2 zu finden, die bei der p-Verbindung nicht in ein Dublett

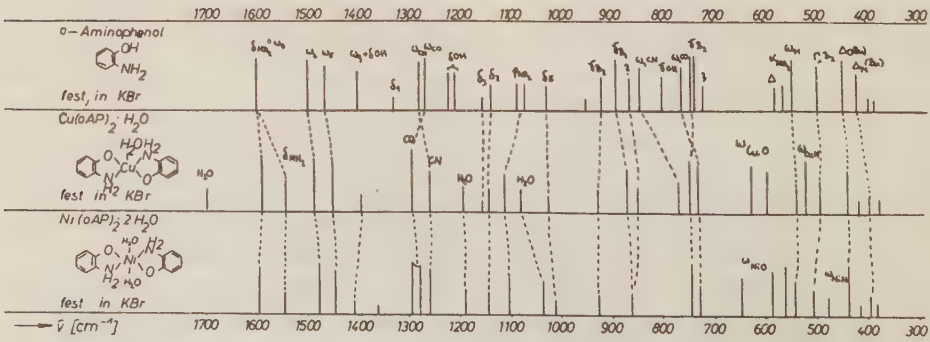
aufgespalten ist. Die Zuordnung der Ringschwingungen ist aus dem Strichdiagramm (Abb.2.1, S.25) und der Bandentabelle 2.2 ersichtlich.

Bereich von 1000 bis 680 cm^{-1}:
In diesem Bereich ist außer der γ(OH)-Bande bei 890 cm^{-1} und der für p-disubstituierte Benzolderivate charakteristischen γCH-Deformationsschwingung bei 826 cm^{-1} keine befriedigende Zuordnung möglich. Fraglich ist, ob die durch ihre Intensität unterschiedenen Banden bei 813 und 750 cm^{-1} den masseempfindlichen ω_1-Phenylringschwingungen zugeordnet werden können.

2.2. IR-Spektren der Kupfer- und Nickelchelate von o-Aminophenol

Der Einfluß des Zentralions auf das IR-Spektrum des organischen Liganden kann am besten an möglichst einfachen Systemen studiert werden, deshalb werden hier die Kupfer- und Nickelchelate des o-Aminophenols untersucht. Die IR-Spektren sind als Strichdiagramme in Abbildung 2.2 und als Wertetabelle mit Zuordnungen in Tabelle 2.4 wiedergegeben.

Abb.2.2 IR-Absorptionen von o-Aminophenol und seinem Kupfer- und Nickelchelat



Nach der Komplexbildung bleibt die Grundstruktur des o-Aminophenolspektrums erhalten, obwohl alle Banden geringfügigen Verschiebungen unterworfen sind. Die Anlagerung von zwei Molekülen o-Aminophenol an ein Zentralion führt zu keiner Verdoppelung oder Verbreiterung der Absorptionsbanden, sodaß beide Liganden als äquivalent betrachtet werden können und man einen Teilring als repräsentativ für das gesamte Molekül herausgreifen kann. Als Struktur für den fünffach koordinierten Kupferkomplex wird eine quadratische Pyramide mit dem Koordinationswasser an der Spitze angenommen. Für den sechsfach koordinierten Nickelkomplex wird eine oktaedrische Struktur angenommen, wobei sich die beiden Wassermoleküle oberhalb und unterhalb der durch die beiden Chelatringe gebildeten Ebene befinden.

2.21. Auswirkung der Chelatbildung auf die Schwingungen der NH_2-Gruppe und der OH-Gruppe

Die Schwingungen der Aminogruppe werden durch die Chelatbildung alle stark beeinflußt. So verschieben sich die asymmetrischen und symmetrischen NH-Valenzschwingungen um etwa 100 cm^{-1} und die ebene Deformationsschwingung um 50 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen, während die ebene Pendelschwingung um 30 - 40 cm^{-1} erhöht wird. Infolge der Phenolatbildung sind alle Schwingungen, an denen die OH-Gruppe beteiligt ist, verschwunden. Dies beweist die Richtigkeit der in Kapitel 2.11 getroffenen Zuordnungen.

2.22. Auswirkung der Komplexbildung auf die Aromatenschwingungsbanden

Bereich von 1700 bis 1000 cm^{-1}:
Die Gerüstschwingungen der Ringatome (ω) werden alle (maximal um 25 cm^{-1}) nach kleineren Wellenzahlen verschoben, während P.E. Figgins und D.H. Busch [33] bei

Tab.2.4 Wellenzahlen und Zuordnungen der IR-Absorptionen von o-Aminophenol und dessen Kupfer- und Nickelchelat (in cm^{-1})

o-Aminophenol	Zuordnung	$Cu(oAP)_2 \cdot H_2O$	$Ni(oAP)_2 \cdot 2\,H_2O$	Zuordnung
3370s	νNH_2 B_1	3230s	3300s	νNH_2 B_1
3290s	νNH_2 A_1	3180s	3250s	νNH_2 A_1
		3500-2700s	3200-2700s	νOH (H_2O)
		1700w		δOH (H_2O)
1600s	$\delta NH_2+\omega_7+\omega_8$	1590s	1598s	ω_7 A_1
		1545w	1548w	δNH_2
1500s	ω_6	1488s	1480s	ω_6 A_1
1465s	ω_5	1450s	1445s	ω_5 B_1
1400s	$\omega_9+\delta OH$	1395vw	1410w	
1334w	Komb.		1364vw	
		1295ss	1296ss	$\omega_3 CO$ A_1
1278s	$\omega_3 CN$	1260s	1261s	$\omega_3 CN$ A_1
1266s	$\omega_3 CO$			
1222m	$\delta OH+\omega_9$			
1211m				
		1194m	1190m	H_2O
1153w	δ_3	1156w		δ_3 A_1
1138m	δ_2	1145m	1146w	δ_2 B_1
1083m	ςNH_2	1111s	1105m-s	ςNH_2 B_1
1072m				
		1080m	1036m	H_2O
1027m	δ_5	1025m	1010w	δ_5 A_1
950w	γ	928m	930w	γ B_2
921m				
893s	γ B_2	872s	865m	γ B_2
864m		850m		
843s	$\omega_1(\phi\text{-}N)$ A_1			
798m	γOH	770m-s		$\omega_1(\phi\text{-}N)$ A_1
763s	$\omega_1(\phi\text{-}O)$ A_1			
745s	γCH B_2	747s	746s	γCH B_2
738s				
722m		733s	730m	$\omega_1(\phi\text{-}O)$ A_1

Chelaten des Pyridinaldehydmethylimins eine Verschiebung nach höheren Wellenzahlen feststellten. Die ebenen CH-Deformationsschwingungen (δ) werden dagegen kaum beeinflußt. Die CO-Valenzschwingung wird um 30 cm^{-1} nach größeren Wellenzahlen verschoben und tritt im Ni-Komplex als Dublett auf, während die CN-Valenzschwingung um 18 cm^{-1} erniedrigt wird. Beide Schwingungen vertauschen ihre Reihenfolge.

Bereich von 1000 bis 680 cm^{-1}:
In diesem Bereich ist die Zuordnung sehr unsicher und fragwürdig. Sicher ist nur die Lage der o-Disubstitutionsbande (γCH) bei 747 bzw. 746 cm^{-1}, die nicht verschoben wurde aber deren Aufspaltung verschwunden ist. Die Zuordnung und Verschiebung der masseempfindlichen Ringschwingungen nach 770 (ϕ-N) bzw. 733 (ϕ-O) cm^{-1} scheint einleuchtend, ist aber nicht gesichert.

2.23. Absorptionen des Koordinationswassers

Das Kristallwasser von Salzen zeigt i.a. nur die Absorptionen des freien Wassermoleküls bei 3550 - 3200 cm^{-1}, 1630 - 1600 cm^{-1} und unterhalb 600 cm^{-1} [34a]. Ist das Wasser jedoch in fester Bindung an ein Zentralion koordiniert, können rocking-, wagging- und twisting-Schwingungen auftreten, die im Bereich zwischen 880 und 650 cm^{-1} beobachtet wurden. Beim Cu-Chelat sind drei neue Banden bei 1700, 1194 und 1080 cm^{-1} zu beobachten, die den Absorptionen des Koordinationswassers zugeschrieben werden müssen. Die entsprechenden Absorptionen des Ni-Komplexes liegen bei 1190 und 1036 cm^{-1}, während die erste Absorptionsbande nicht zu erkennen ist.

2.3. IR-Spektren von α-Dianilen

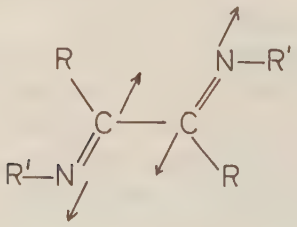
2.31. Diacetyldianil

Ausgehend von den bekannten Zuordnungen des Diacetyls[35] und des Anilins[27] ist es möglich, das IR-Spektrum des Diacetyldianils zu interpretieren (s. Abb.2.3 und Tab.2.6).

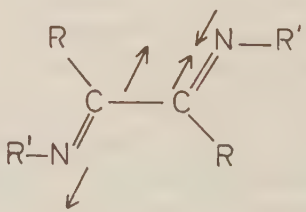
Wie die Untersuchung der UV-Absorption auf S.67 zeigt, ist es beim Diacetyldianil nicht möglich, daß sich alle schweren Atome in einer Ebene befinden. Die Methylgruppen zwingen die Phenylreste zu einer Verdrehung um die CN-Einfachbindungen, sodaß sich kein voll konjugiertes System unter Einschluß der Phenylringe ausbilden kann.

2.311. CN-Doppelbindungs- und Phenylringschwingungen

Die beiden CN-Doppelbindungen scheinen jedoch trans-planar angeordnet zu sein, denn die CN-Doppelbindungsschwingung ist nicht zweifach entartet, sondern infolge Schwingungskoppelung aufgespalten. Diese Erscheinung wurde ebenfalls beim 2,2'-bis- Δ^1-Dipiperideyl [15] (ω(C=N) = 1660 und 1645 cm^{-1}) beobachtet und kann darauf zurückgeführt werden, daß bei zentrosymmetrischem Bau das α-Diiminsystem eine symmetrische (I) und eine antisymmetrische (II) Gruppenschwingung ausführt.



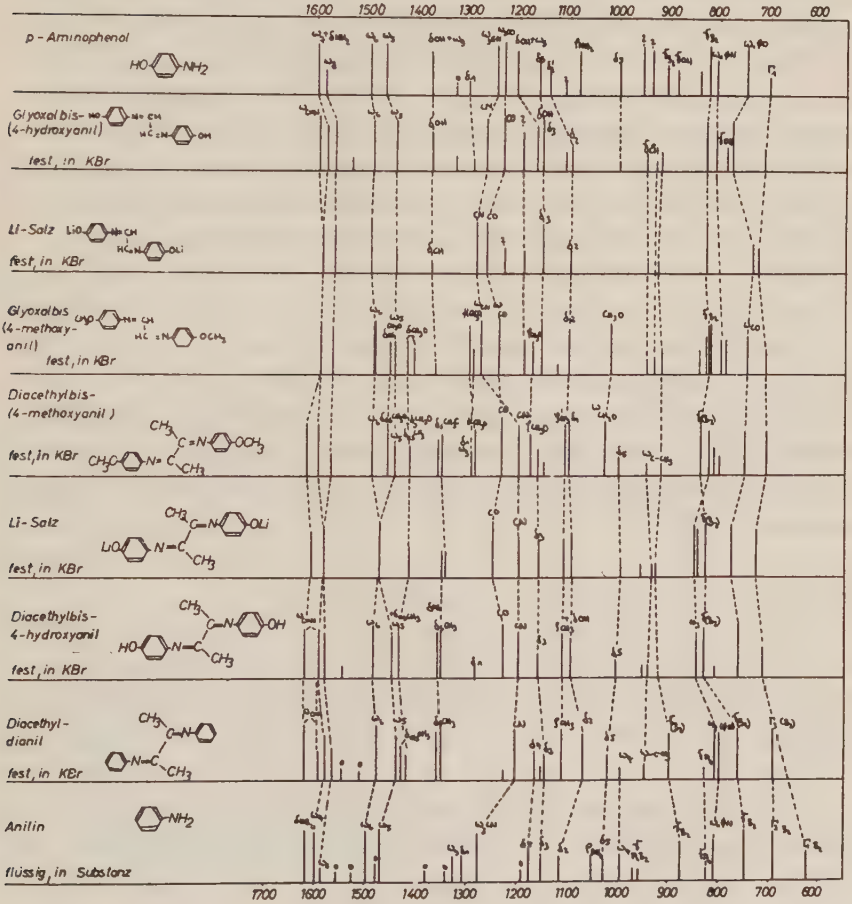
I



II

Im Falle des Diacetyldianils fallen die C=N-Schwingungen in den Bereich der beiden ersten Aromatenringschwingungen. Es sind aber deutlich 4 Absorptionsbanden zu erkennen.

Abb.2.3 Strichdiagramme der IR-Absorptionsbanden von α-Dianilderivaten



Da die ω_6 und ω_5-Ringschwingungen bei 1478 und 1440 cm^{-1} im Vergleich zum Anilin erniedrigt liegen, scheint es gerechtfertigt, die Absorptionen bei 1585 und 1570 cm^{-1} als ω_7 bzw. ω_8-Ringschwingungen zu betrachten, sodaß die beiden C=N-Schwingungen den Banden bei 1625 und 1598 cm^{-1} zuzuordnen sind. Die CN-Einfachbindungsschwingung liegt mit 1204 cm^{-1} um 70 cm^{-1} tiefer als beim Anilin. Diese Verschiebung und Erhöhung der Bindungsordnung ist ein Beweis dafür, daß die Konjugation zwischen Phenylring und Stickstoff infolge fehlender Planarität gestört ist. Die masseempfindliche ω_1-Phenylringschwingung tritt als Dublett bei 808 und 798 cm^{-1} auf, ist also nur geringfügig gegenüber Anilin (812 cm^{-1}) verschoben.

2.312. Schwingungen der Methylgruppe

Die CH_3-C-Gruppe gibt Anlaß zu 4 Schwingungen, die aus dem Diacetylspektrum bekannt sind und beim Diacetyldianil gut erkannt werden können. In Tabelle 2.5 sind diese Werte zusammengestellt.

Tab.2.5 Methylgruppenschwingungen (in cm^{-1})

Verbindung	δ_{as} CH_3	δ_s CH_3	ϱ CH_3	ω CH_3-C
Diacetyl	1421m	1353s	1111s	943w 910w
Diacetyl- dianil	1430m 1420m	1362s 1352s	1113s	948w

2.32. Diacetylbis-(4-hydroxyanil) und dessen Dilithiumsalz

Beim Übergang vom Diacetyldianil zur bis-p-hydroxysubstituierten Verbindung tritt die CO-Valenzschwingung als neue, starke Bande bei 1230 cm^{-1} auf, während die δOH-Schwingung

nicht mit Sicherheit identifiziert werden kann. Sie scheint der symmetrischen Deformationsschwingung der Methylgruppen und der ebenen CH-Deformationsschwingung (δ_2) überlagert zu sein, denn beide Banden liegen sowohl beim Dilithiumsalz als auch beim Diacetylbis-(4-methoxyanil) mit verringerter Intensität an derselben Stelle. Die C=N-Absorption erscheint bei 1625 cm^{-1}. Ob die intensive Absorption bei 1596 cm^{-1} eine reine Aromatenschwingung (ω_7) ist, oder ob sie auch Anteile einer aufgespaltenen C=N-Schwingung enthält, kann ohne Isotopenmarkierung nicht entschieden werden. Die dritte Bande bei 1585 cm^{-1} ist die ω_8-Aromatenbande.

Beim Lithiumsalz sind im Bereich um 1600 cm^{-1} nur noch zwei Banden bei 1615 und 1590 cm^{-1} zu erkennen. Die C=N-Bande wird von den Aromatenbanden überlagert. Auf keinen Fall tritt eine wesentliche Verschiebung der C=N-Bande durch die normale Salzbildung auf. Die CO-Valenzschwingung wird durch die Salzbildung um 25 cm^{-1} nach 1255 cm^{-1} verschoben, die massenempfindliche ω_1-Ringschwingung um 18 cm^{-1} von 762 cm^{-1} nach 780cm^{-1}. Alle anderen Banden treten an denselben Stellen auf.

Die intensive out-of-plane-Deformationsschwingung der Ringwasserstoffatome, die alle in gleicher Phase schwingen, liegt beim unsubstituierten Diacetyldianil bei 762 cm^{-1} und bei den p-substituierten Verbindungen zwischen 825 und 832 cm^{-1} (bei p-Aminophenol bei 825 cm^{-1}). Die bei den p-hydroxy- und p-methoxysubstituierten Verbindungen um 760 cm^{-1} auftretende starke Bande (s. Abb.2.3) wurde der massenempfindlichen ω_1-Ringschwingung zugeordnet.

2.33. Diacetylbis-(4-methoxyanil)

Die Methoxygruppe von Phenoläthern gibt Anlaß zu 5 Absorptionsbanden, die wegen der unterschiedlichen Elektronegativität der mit der Methylgruppe verknüpften Atome gegenüber den CH_3-C-Schwingungen (vgl. Tab.2.5) verschoben sind.

Tab.2.6 Wellenzahlen und Zuordnungen der Diacetyldianil-derivate (in cm^{-1})

Diacetyl nach[35]	Diacetyldianil	Zuordnung	Diacetyl-bis-(4-hydroxyanil)	Lisalz	Zuordnung	Diacetyl-bis-(4-methoxyanil)	Zuordnung
			3370s		νOH		
1718s		ωC=O					
	1625ss	ωC=N	1625s	1615s	ωC=N	1625s	ωC=N
	1598m						
	1585s	ω_7	1596s	1590s	$\omega_7+\omega$C=N	1602s	$\omega_7+\omega$C=N
	1570m	ω_8	1585s		ω_8	1576	ω_8
	1550w		1550w	1550w			
	1478s	ω_6	1490s	1482s	ω_6	1496s	ω_6
						1464s	$\delta_{as}CH_3O$
	1440s	ω_5	1450m		ω_5	1450m	ω_5
1421	1430m	$\delta_{as}CH_3$-C	1434s	1420m	$\delta_{as}CH_3$-C	1438m	$\delta_{as}CH_3C$
	1420m						$+\delta_sCH_3O$
	1362s	δ_sCH_3-C	1358s	1355m	δ_sCH_3C	1365m	δ_sCH_3C
	1352s		1343s	1348m	$+\delta$OH	1356s	
			1284w		δ_1CH	1298m	δ_1CH
	1226w					1290s	κCH_3O
			1230ss	1255s	ωCO	1238ss	$\omega\phi$-O
	1204s	ωCN	1198s	1203m	ωCN	1204s	ωCN
	1165m	δ_4				1180s-m	ςCH_3O
	1153w						
	1146m	δ_3	1160m	1162m	δ_3	1164m	δ_3CH
1111	1113s	ςCH_3-C	1112m	1112m	ςCH_3-C	1113s	ςCH_3-C
	1068s	δ_2	1095m	1098m	δ_2	1103s	δ_2CH
						1032s	ωCH_3-O
	1021m	δ_5	1005w	1000w	δ_5	1004w	δ_5
	995w	ω_4					
943	948w	ωC-CH_3	952w	960w	ωC-CH_3	950w	ωC-CH_3
910			942w	936w			
			920w	930w		925m	
	898s	γ B_2		855s	$\omega_1(\phi$-N)		
			845s	850s		842s	$\omega_1(\phi$-N)
	828w	γ A_1	830s	832s	γ B_2	825s	γ B_2
	808s	$\omega_1(\phi$-N)	808w				
	798m						
	762	γ B_2	762s	780s	$\omega_1(\phi$-O)	754s	$\omega_1(\phi$-O)
	693s	Γ_3 B_2	713m	730s	Γ_1 B_2	710m	Γ_1 B_2

Tab.2.7 Schwingungen der Methoxylgruppe (in cm^{-1})

Verbindung	$\delta_{as}CH_3O$	$\delta_s CH_3O$	$\varkappa CH_3O$	ϱCH_3O	ωCH_3-O
Methanol [32b]	1477m	1455		1171m	1034s
Dimethyläther [32c]	1466vs			1180s	{ 940s 1122m
Anisol [29]	1468	1441		1181s	1043s
Diacetylbis-(4-methoxyanil)	1464s	1438m	1290s	1180m	1032s

In Tabelle 2.7 sind einige bei Methoxyverbindungen beobachtete Schwingungen eingetragen. Die intensive CH_3-O-Valenzschwingung ist bei allen untersuchten Verbindungen leicht zu erkennen, während die asymmetrische und symmetrische Deformationsschwingung in das Gebiet der ω_6 und ω_5-Aromatengerüstschwingungen fallen und somit nur schwer zu identifizieren sind. Die rocking-Schwingung um 1180 cm^{-1} wurde von W. Maier und G. Englert [29] irrtümlich als wagging-Schwingung bezeichnet. Sie konnten die eigentliche wagging-Schwingung nicht lokalisieren. Bei allen hier betrachteten Phenolmethyläthern war eine bei den Phenolen nicht vorhandene, mittelstarke, oft als Dublett erscheinende Bande um 1300 cm^{-1} zu beobachten. Diese ist zweifellos auf die Methoxylgruppe zurückzuführen und wird als deren wagging-Schwingung ($\varkappa$) betrachtet. Die übrigen Zuordnungen der nur geringfügig verschobenen Banden des Diacetylbis-(4-methoxyanil) sind aus Tabelle 2.6 zu entnehmen.

2.34. IR-Absorption des Glyoxalbis-(4-hydroxyanil), seines Dilithiumsalzes und Dimethyläthers

Eine Zuordnung des IR-Spektrums dieser Verbindungen ist durch Vergleich der Zuordnungen von p-Aminophenol (S.27) und Diacetyldianil (S.38) möglich. Beim Glyoxalbis-(4-hydroxyanil) liegt, im Gegensatz zu der entsprechenden

Diacetylverbindung, ein trans-planares Konjugationssystem unter Einschluß der Phenylringe vor, was mit Hilfe der UV-Spektren auf S. 68 bewiesen wird. Das IR-Spektrum liefert ebenfalls einen eindeutigen Beweis für die völlig planare Struktur. Ein Vergleich zwischen Diacetyldianil und Glyoxaldianil ist leider nicht durchführbar, da die letztere Verbindung nicht darzustellen ist [14].

Im Vergleich mit Diacetylbis-(4-hydroxyanil) sind folgende Veränderungen festzustellen (s. Abb.2.3):

1. Die drei Absorptionen um 1600 cm^{-1} sind längerwellig verschoben. Die "antisymmetrische" N=C-C=N-Gruppenschwingung liegt infolge der Konjugation erniedrigt bei 1605 cm^{-1}, während die "symmetrische" Schwingung mit der ω_7- oder ω_8-Schwingung bei 1586 bzw. 1568 cm^{-1} zusammenfällt oder bei völlig zentrosymmetrischer Anordnung infrarotinaktiv wird. Beim Glyoxalbis-(4-methoxyanil) fallen die CN-Doppelbindungsschwingungen ununterscheidbar mit den Aromatenbanden zusammen.
2. Die CN-Einfachbindungsschwingung liegt bei 1268 cm^{-1}, um 64 cm^{-1} höher als bei der Diacetylverbindung und um 18 cm^{-1} gegenüber p-Aminophenol erhöht, sodaß das ausgedehnte Konjugationssystem an der Vergrößerung der Einfachbindungsordnung und Erniedrigung der Doppelbindungsordnung erkennbar ist.

Die OH-Deformationsschwingung liegt bei 1376 und 1168 cm^{-1}. Beide Banden fehlen beim Lithiumsalz und beim Methyläther. Diese Absorptionen fallen bei der Diacetylverbindung mit der symmetrischen CH_3-Deformationsschwingung und der wagging-Schwingung zusammen. Die intensive CO-Valenzschwingung bei 1234 cm^{-1} wird durch die Salzbildung nach 1270 cm^{-1} verschoben und liegt auch beim Methyläther erhöht (1244 cm^{-1}). Sie zeigt somit dasselbe Verhalten wie bei den analogen Verbindungen in der Diacetylreihe. Eine neue Absorptionsbande tritt bei allen drei Verbindungen um 1196 cm^{-1} auf; diese Bande könnte durch eine Gruppendeformationsschwingung der beiden trans-ständigen Wasserstoffatome hervorgerufen werden.

Tab.2.8 Wellenzahlen und Zuordnungen des Glyoxalbis-(4-hydroxyanil) und seiner Derivate

Glyoxalbis-(4-hydroxy-anil)	Dilithium-salz	Zuordnung	Glyoxalbis-(4-methoxy-anil)	Zuordnung
3150-2900s		ν OH		
1605s	1594s	ω C=N		
1586s		ω_7 (+ωC=N)	1597s	ω C=N+ ω_7
1568s	1570s	ω_8	1574s	ω_8
1535w				
1493s	1498s	ω_6	1490s	ω_6
			1460m	$\delta_{as}CH_3O$
1448s	1448m	ω_5	1450m	ω_5
			1426m	$\delta_s CH_3O$
1376s		δOH+ ω_9	1413m	
	1376w	δ C$\overset{=}{\underset{H}{}}$	1370w	δ C$\overset{=}{\underset{H}{}}$
1328w			1303s	κCH_3O
1295w		δ_1	1294m	δ_1
1268s	1290s	ω C-N	1280s	ω C-N
1234s	1270s	ω C-O	1244s	ω C-O
1198m	1196w		1195m	
1168m		δ OH+ ω_9		
1156m	1158s	δ_3	1160s	δ_3
1112w			1126w	
1100m	1103m	δ_2	1106m	δ_2
			1022s	ωCH_3O
1005w		δ_5		
950w	950w	γ C$\overset{=}{\underset{H}{}}$	950w	γ C$\overset{=}{\underset{H}{}}$
930w	938w		936w	
920m			920m	
			843m	
			832s	
830s	832s	γB_2	827s	γB_2
813m		γOH	824s	
			804m	
790m	790m	$\omega_1(\phi$-N)	792m	$\omega_1(\phi$-N)
778s	778m	$\omega_1(\phi$-O)	750s	$\omega_1(\phi$-O)
714w			712m	Γ_1

Auffallend ist noch beim Glyoxalbis-(4-methoxyanil) die Aufspaltung der in-phase γCH-Schwingung um 830 cm^{-1}, die auf eine Verstimmung dieser Schwingung infolge sterischer Behinderung hindeutet [31]. Die Zuordnungen der weiteren Schwingungen sind aus Abb.2.3 und Tabelle 2.8 zu entnehmen.

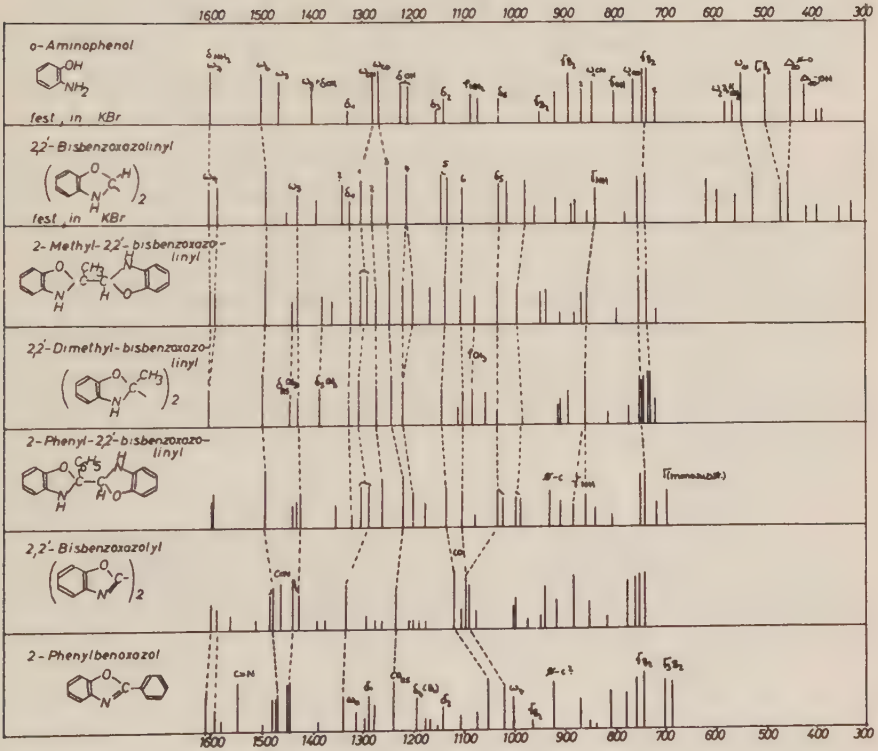
2.4. IR-Spektren verschiedener 2,2'-Bisbenzoxazolinyl-derivate

Das IR-Spektrum des 2,2'-Bisbenzoxazolinyls und seiner mono- oder disubstituierten 2- oder 2,2'-Derivate sollte durch Vergleich mit dem Spektrum des o-Aminophenols zugeordnet werden können. Ein Blick auf Abb.2.4 zeigt jedoch, daß bei dieser Verbindungsklasse die Grenze der empirischen, vergleichenden Schwingungszuordnung erreicht ist. Abgesehen von der Verdoppelung der Struktur, die durch die Verknüpfung zweier o-Aminophenolmoleküle entsteht, führt die Anhäufung von Einfachbindungen mit ähnlicher Kraftkonstante im Heterorring zu Schwingungskoppelungen, sodaß man keine charakteristischen Gruppenschwingungen einzelner Atompaare mehr unterscheiden kann [36]. Deshalb werden Schwingungen gesucht, die alle untersuchten Derivate gemeinsam haben. Eine Aussage über die Natur dieser Schwingungen kann erst nach weiteren Untersuchungen mittels Isotopensubstitutionen gemacht werden.

Die Schwingungen der Phenylringgerüstatome (ω_7 um 1600 cm^{-1} und ω_6 um 1500 cm^{-1}) sind leicht bei allen Derivaten zu erkennen. Die ω_5-Schwingung ist nach 1430 cm^{-1} verschoben, während die ω_8-Schwingung (1585 cm^{-1}) beim 2,2'-Dimethylderivat verdeckt ist. Die NH-Deformationsschwingung konnte bei keiner Verbindung lokalisiert werden.

Im Bereich von 1400 bis 1100 cm^{-1} treten sechs Schwingungen auf, die in allen Derivaten weitgehend lagekonstant sind. Die erste (bei 1303 cm^{-1}) und die vierte (bei 1212 cm^{-1}) sind in den monosubstituierten Verbindungen jeweils aufgespalten.

Abb.2.4 Strichdiagramme der IR-Spektren von 2,2'-Bisbenzoxazolinylderivaten



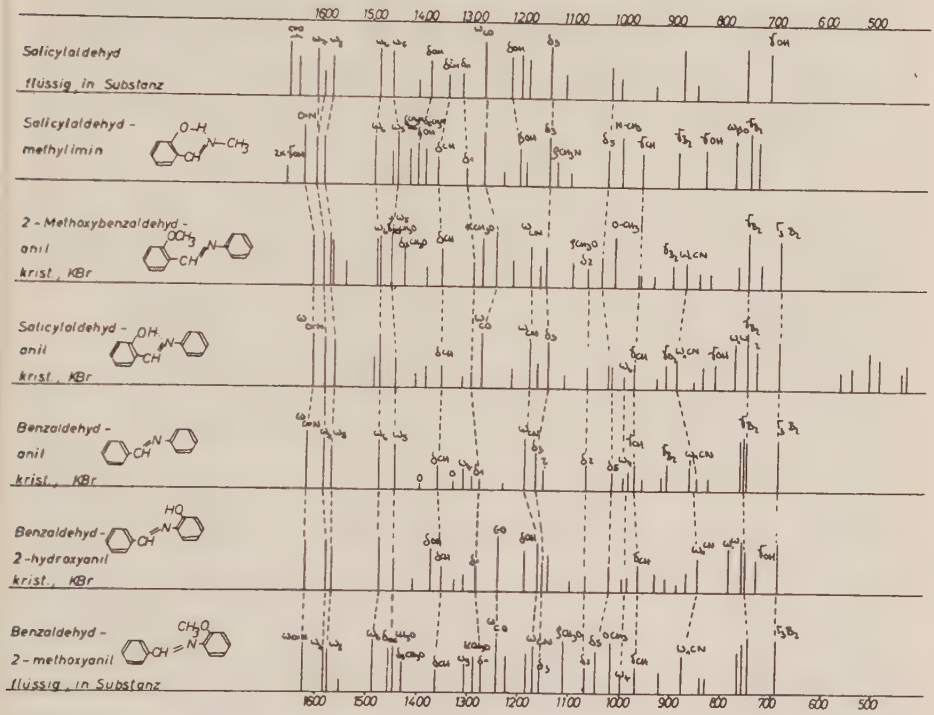
Die anderen liegen bei 1282m, 1250ss,(1145s und 1132s) und 1103m cm^{-1}. (Die Zahlenangaben beziehen sich auf das 2,2'-Bisbenzoxazolinyl.) Diese Banden entstammen Gerüstschwingungen der Heteroatome im Fünfring. Die Banden 1,3,5 und 6 (s. Abb.2.4) sind auch im 2,2'-Bisbenzoxazolyl und 2-Phenylbenzoxazol (Banden 5 und 6 nach kleineren Wellenzahlen verschoben) noch vorhanden.

2.5. IR-Spektren o-hydroxysubstituierter Schiffscher Basen

Die Interpretation der IR-Spektren von Salicylaldehydanil (I) und von Benzal-2-hydroxyanil (II) basiert auf der von W.Maier und G. Englert [29] angegebenen Zuordnung des Spektrums des Benzaldehydanils(III). Im Strichdiagramm (Abb.2.5) fällt sofort die neu auftretende, starke CO-Valenzschwingung bei 1281 (I) bzw. 1244 cm^{-1} (II) auf. Die 6-Ring-Wasserstoffbrükke beim Salicylaldehydanil begünstigt eine polare Grenzstruktur (XVIIIb), durch die die CO-Bindung etwas mehr Doppelbindungscharakter erhält.

XVIIIa XVIIIb

Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß beim 2-Methoxybenzaldehydanil die CO-Valenzschwingung wieder erniedrigt bei 1252 cm^{-1} liegt. Beim Benzal-2-hydroxyanil kann sich nur eine sehr schwache 5-Ring-Wasserstoffbrücke ausbilden, die die Bindungsordnung der CO-Bindung nicht beeinflußt. Die CO-Valenzschwingung des Benzal-2-methoxyanils liegt mit 1234 cm^{-1} an derselben Stelle wie bei II. Die ebene OH-Deformationsschwingung läßt sich bei I durch Vergleich mit seinem Methyläther nicht lokalisieren, bei II dagegen ist sie bei 1376 cm^{-1} und als lösungsmittelabhängige Bande bei 1191 cm^{-1} zu erkennen.

Abb.2.5 Strichdiagramme der IR-Absorptionen von o-hydroxy-substituierten Schiffschen Basen

Die CN-Einfachbindungsschwingung liegt bei beiden Verbindungen gegenüber III (1192 cm^{-1}) erniedrigt (I: 1184 cm^{-1}; II: 1165 cm^{-1}), während die CN-Doppelbindungsschwingung von II (1624 cm^{-1}) der von III (1625 cm^{-1}) entspricht. Die ω(C=N) von I liegt dagegen erniedrigt bei 1618 cm^{-1}. Das Aldehydwasserstoffatom gibt Anlaß zu zwei Deformationsschwingungen, einer ebenen um 1360 cm^{-1} und einer nichtebenen um 970 cm^{-1}.

In Tabelle 2.9 und in Abb.2.5 sind die Zuordnungen der Aromatenabsorptionen soweit als möglich angegeben.

Beim Salicylaldehyd-N-methylimin ruft die NCH_3-Gruppe vier neue Absorptionen hervor, die durch Vergleich mit dem Salicylaldehydspektrum erkannt werden können. In Tab.2.10 sind diese Banden im Vergleich mit den entsprechenden Absorptionen des Methylamins[38] angegeben.

Tab.2.10 Schwingungen der N-Methylgruppe (in cm^{-1})

Verbindung	$\delta_{as}CH_3N$	$\delta_s CH_3N$	ϱCH_3N	ωCH_3N	κCH_3N
Methylamin [38]	1460	1426	1127	1045	
Salicylaldehyd-	a) 1425	1395	1137	1006	
N-methylimin	b) 1460	1425	1137	1006	1395

Die Zuordnung a) in Tabelle 2.10 ergibt gegenüber den Methylaminabsorptionen starke Verschiebungen; deshalb ist auch die Zuordnung b) denkbar, wobei die Schulter bei 1460 cm^{-1} der asymmetrischen CH_3-Deformationsschwingung zugerechnet wird. Es wird dann eine neue CH_3N-Absorption bei 1395 cm^{-1} erhalten. Da in den Chelaten die Bande bei 1460 cm^{-1} nicht mehr gegenüber der ω_5-Ringschwingung zu erkennen ist, wird die Zuordnung a) bevorzugt. Die weiteren Zuordnungen sind in Tabelle 2.9 angegeben.

Tab.2.9 Wellenzahlen und Zuordnungen von Schiffschen Basen (in cm^{-1})

Benzal-2-methoxy-anil	Benzal-2-hydroxy-anil	Benzal-anil	Salicyl-aldehyd-anil	2-Methoxy-benzal-anil	Zuordnung	Salicyl-aldehyd-methyl-imin	Zuordnung
1626s	1624s	1625s	1618s	1614s	ω C=N	1635s	ω C=N
1582s	1583s	1590s	1590s	1594s	ω_7 A_1	1612s	ω_7
1576s	1572s	1575m	1570s	1582s	ω_8 B_1	1585s	ω_8
1553w			1555m	1576s			
1490ss	1480ss	1482s	1482s	1485s	ω_6 A_1	1495s	ω_6
				1479s			
1458s				1462s	δ_{as} CH_3O	1460sh	ω_5
1449s	1450m	1448m	1452m		ω_5 B_1	1450s	
1432m				1435s	$\delta_s CH_3O$	1425s	δ_{as} CH_3N
	1412w	1400w	1410w			1410s	δOH
			1392w	1390w		1395m	$\delta_s CH_3N$
	1376s				δOH		
1364m	1355m	1365m	1360w	1360m	δ CH	1370m	δ CH
	1330w	1313w	1318w				
1306m	1311w					1312w	
1288s				1281s	κCH_3O		
1274m	1286m	1297w	1300w	1298m	δ_1		
1243ss	1244ss		1281	1252ss	ωCO	1276s	ωCO
1225m			1220w	1218w		1240w	
1184m	1191m		1148s		δ OH	1208s	δOH
1172s	1165s	1192s	1184s	1183s	ω CN		
1166m						1196m	
1158m	1155m	1172m	1168m	1166m	δ_3	1150s	δ_3
	1144m	1154m		1156m		1137m	ϱCH_3N
1112s				1102m	ϱCH_3O	1106w	
	1100w		1116w				
1068w	1070w	1072m	1072	1072w	δ_2		
1047m	1023w	1020w	1028w	1043m		1033s	δ_5
1018s			1024w	1018s	ωCH_3O	1006s	ωCH_3N
999w	998w	998w	998w		ω_4		
987w		987w		978w			
970m	966m	975w	977w	972w	γ CH	963m	γ CH
922w	933w	923w	933w	940w			
	913w		916m	902w		894m	
	872w	905m					
878m	850m	868m	895m	876m	ω_1 ϕN		
842w		852w	843m	852w			
832w		831w		830w			
	733s		818m		γOH	840m	γOH
	788s		780s	774m		781s	
768s	763ss	766s	753s	755ss	γ B_2	760s	γB_2
758s		760s					
748ss	755s	754s	734m	728m		735s	
690s	690s	692s	640	690s	Γ_3 B_2		

2.6. IR-Spektren von Salicylaldehydiminchelaten

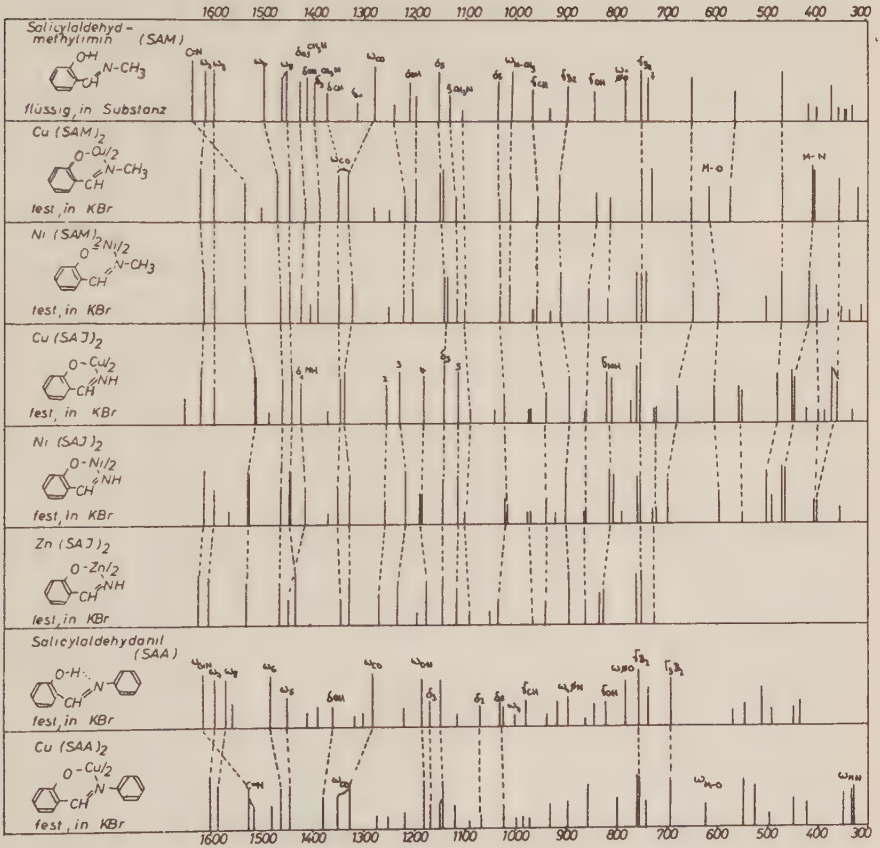
2.61. Kupfer- und Nickelchelate des Salicylaldehyd-N-methylimins

Die Komplexbildung bewirkt einige auffallende Veränderungen im Spektrum des freien Salicylaldehydmethylimins. Die CN-Doppelbindungsfrequenz wird von 1635 cm^{-1} nach 1533 cm^{-1} verschoben, während die beiden ersten Phenylringschwingungen (ω_7 von 1612 nach 1620 cm^{-1} und ω_8 von 1585 nach 1594 cm^{-1}) erhöht, die ω_6 dagegen von 1495 nach 1467 cm^{-1} und die ω_5 von 1450 nach 1445 cm^{-1} erniedrigt werden. Ebenfalls erhöht wird die CO-Valenzschwingung, und zwar von 1276 cm^{-1} nach 1350 bzw. 1328 cm^{-1}. Sie tritt in den Chelaten als Dublett auf. Die Schwingungen der CH_3N-Gruppe werden durch die Komplexbildung nicht wesentlich beeinflußt. Die oben dargestellten Verschiebungen deuten auf einen Bindungsordnungsausgleich im Chelatring infolge cyclischer Elektronendelokalisation hin. Die C=N-Bindungsordnung wird erniedrigt, während die C-O-Bindungsordnung erhöht wird. Selbst die Aromatenringschwingungen werden durch die Chelatbildung gestört.

2.62. Kupfer-, Nickel- und Zinkchelate des Salicylaldehydimin

Bei dieser Chelatgruppe ist leider kein Vergleich mit dem Spektrum des freien Komplexbildners möglich, da das Imin nicht frei darstellbar ist. Man erkennt jedoch in Abb.2.6 die enge Verwandtschaft mit den entsprechenden N-Methylchelaten. Die Kohlenstoff-Heteroatomschwingungen und die Aromatengerüstschwingungen zeigen ähnliche Verschiebungen wie sie bei den Chelaten des Salicylaldehyd-N-methylimin beobachtet wurden (s. Tab.2.11). Es treten jedoch fünf neue, starke Banden auf; die erste bei 1480 cm^{-1} kann der ebenen NH-Deformationsschwingung entsprechen, während die Zuordnung der anderen Banden ohne weitere Untersuchungen nicht möglich ist.

Abb.2.6 Strichdiagramme der IR-Spektren von Salicylaldehyd-iminchelaten



Tab.2.11. Wellenzahlen und Zuordnungen der Chelate von Salicylaldehydiminen

$Cu(SAM)_2$	$Ni(SAM)_2$	$Cu(SAI)_2$	$Ni(SAI)_2$	$Zn(SAI)_2$	$Cu(SAA)_2$	Zuordnung
1620s	1615s	1618s	1614s	1625s	1600s	ω_7
1594s	1593s	1592s	1595s	1605s	1585s	ω_8 C=N
1533s	1532s	1520s	1527s	1530s	1525s	
1500w		1485w			1515sh	
1467s	1464s	1460s	1462s	1464s	1480m	ω_6
					1463s	
1445s	1444s	1440s	1443s	1448m	1445s	ω_5
1414m	1422m	1422m	1415s	1435s		$\delta_{as}CH_3N$, δNH
	1404m	1370w				
1384m	1390m				(1378s)	$\delta_s CH_3N$
1350s	1348s	1345m	1350s		1350m	ω CO
1328s	1323s	1336s	1328s	1328s	1326s	
1280w				1270m	1274w	
1248w	1250w	1256m	1256m		1252w	
		1228s	1216s	1233s		
1218m	1222m				1218w	
1198s	1203s	1180s	1186s	1195m		
					1180s	$\omega \Phi$-N
1148s	1140s	1140s	1146s	1145s	1168m	δ_3
1143s	1133s		1142s		1143s	
1117m	1115m	1114s	1116s	1116s	1120m	
	1100w	1088w	1100w	1090w	1090w	
		1033w			1068w	
1030m	1028m	1022m	1020m	1033m	1023m	δ_5
			1015w			
1008s	1010m					ωCH_3N
	964w	972w	974w	965w	997w	
954m	956m	970w	969w		985w	
	929w	937m	937m	940m	931m	
			920w			
911s	908s	892s	900s	893s	896m	
		860w	864w	862w		
839s	852s		858w	832m	855s	
810m	816m	818s	813s	823m		
		808s	804s			γ NH ?
		776m	788w		798s	
	758s	768s	758s	760s	758s	
748s	749s	753s	750s	750s	752s	γB_2
728s	740s	723	728w	724w	741m	
		718	720w			
					692s	Γ_3 B_2
			698s			

SAM = Salicylaldehydmethyliminanion

SAI = Salicylaldehydiminanion

SAA = Salicylaldehydaminanion

2.63. Salicylaldehydanil-Kupferchelat

Bei dieser Verbindung werden ebenfalls paarweise die ω_7- und ω_8-Schwingungen erhöht und die ω_6- und ω_5-Schwingungen erniedrigt, während die ω_6-Schwingung des nicht am Chelatring beteiligten Phenylrestes bei 1480 cm^{-1} zu erkennen ist (s. Tab.2.11). Die C=N-Frequenz wird von 1618 nach 1525 cm^{-1} erniedrigt. Die C-O-Valenzschwingung wird von 1281 nach 1350 bzw.1326 cm^{-1} verschoben, dagegen bleibt die CN-Einfachbindungsschwingung unverändert bei 1180 cm^{-1}.

3. IR-Absorption von Chelaten im KBr-Spektralbereich *) (667 bis 350 cm^{-1})

Die Metall-Ligandvalenzschwingung bei Komplexen müßte eine direkte Aussage über die Bindungsordnung und den Doppelbindungscharakter dieser Bindung erlauben. Eine Einschränkung ist jedoch sofort zu machen. Es wird sehr schwierig sein, eine Standardverbindung zu finden, bei der eine Metall-Stickstoff- oder Metall-Sauerstoffbindung ohne Doppelbindungsanteile vorhanden ist. Die Ligandenfeldtheorie [8] lehrt, daß bei jedem Ligandenatom mit p-Orbitalen eine koordinative π-Bindung ausgebildet werden kann. Doch nun zunächst zur Identifizierung der Metall-Ligandschwingungen. Diese sind in dem Bereich von 700 - 300 cm^{-1} zu erwarten. In Tabelle 3.1 sind einige Metall-Stickstoffschwingungszuordnungen zusammengestellt. Die Zuordnungen in Tab.3.1 überstreichen den ganzen Bereich von 264 - 538 cm^{-1}. Es ist also kein eng umgrenzter Absorptionsbereich, auch nicht für ein einzelnes Metall, anzugeben. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Metall-Sauerstoffschwingungen, die in Tabelle 3.2 zusammengestellt sind. Diese wurden etwas höher, im Bereich von 370 - 700 cm^{-1} zugeordnet. Als Zuordnungsmöglichkeit bleibt nur der Vergleich zwischen Chelat und metallfreiem Liganden. Wenn Metall-Stickstoff- und Metall-Sauerstoffschwingungen zu erwarten sind, wird die längerwellige neue Absorptionsbande als Metall-Stickstoffschwingung betrachtet.

3.1. Chelate, die nur durch Stickstoff koordiniert sind

3.11.Kupferkomplex des Malodianils

Die Absorptionsbanden des Malodianilsund seines Kupferkomplexes im KBr-Bereich sind aus Tabelle 3.3 ersichtlich.

---

*) Die Spektren wurden als Einbettung in KBr mit einem CsBr-Prisma in einem Infrarotspektralphotometer der Firma Leitz, Wetzlar, aufgenommen.

Tab.3.1 Metall-Stickstoffvalenzschwingungen bei Komplexen

Verbindung	ω Me-N [cm^{-1}]	Lit.
$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$	334	34b
$[Cu(NH_3)_4]Cl_2$	420	39
$[Zn(NH_3)_4]J_2$	410	39
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	500,476,448	34b
$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$	538,526	40
$K_3[Co(NO_2)_6]$	418	41
$Na_3[Co(NO_2)_6]$	451*;373*	41
$K_2[Pt(NO_2)_4]$	450	42
Tris-(glyoxalbis-N-methylimin)Fe-II-jodid	745*;515*;501*	34c
2-(o-Hydroxyphenyl-)imidazolin		
Cu-Chelat	384s	
Ni-Chelat	336m	43
Zn-Chelat	374s	
2-(o-Hydroxyphenyl-)benzimidazol		
Cu-Chelat	355vs	
Co-Chelat	378s	43
Zn-Chelat	367m	
α,α'-Dipyridyl		
Fe^{2+}-Chelat	423	
Co^{2+}-Chelat	264	
Ni^{2+}-Chelat	286	44
Cu^{2+}-Chelat	297	
Zn^{2+}-Chelat	280	

*) mit anderen Schwingungen gekoppelt

Tab.3.2 Metall-Sauerstoffvalenzschwingungen bei Komplexen

Verbindung	ωMe-O [cm^{-1}]	Lit.
$[Mg(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$	370	45
$[Zn(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$	394	45
2,2'-Dipyridyl-N,N'-dioxyd		
Fe^{3+}-Chelat	408	
Cu^{2+}-Chelat	410	
Zn^{2+}-Chelat	455	46
Ni^{2+}-Chelat	370	
Mn^{2+}-Chelat	357	
Acetylaceton		
Co(III)-Chelat	466	
Cr(III)-Chelat	459	47
Fe(III)-Chelat	434	
Al(III)-Chelat	465,495	
Ga(III)-Chelat	460,525	48
In(III)-Chelat	444	
Cu(II)-Chelat	455	34d
Ni(II)-Chelat	452	
Trifluoracetylaceton		
Cu(II)-Chelat	415	34e
Ni(II)-Chelat	397	
Benzoylacetophenon		
Cu(II)-Chelat	462	34e
Ni(II)-Chelat	458	
2-(o-Hydroxyphenyl-)imidazolin		
Cu(II)-Chelat	706	
Ni(II)-Chelat	704	43
Zn(II)-Chelat	708	
2-(o-Hydroxyphenyl-)benzimidazol		
Cu(II)-Chelat	704	
Co(II)-Chelat	699	43
Zn(II)-Chelat	701	

Tab.3.3 IR-Absorptionen im KBr-Bereich von 680 bis 300 cm^{-1}

Malodianil	Cu-Malodianil	Glyoxalbis-(α-pyridylhydrazon)	$NiCl_2$-Glyoxalbis-(α-pyridylhydrazon)
658s,breit	633m	610s	
	621sh	549m	625-500,breit
	538s	513s	
520m	521s	431w	
500s	508m		422m
	481m	410m	
400m	444w	400w	

Das Malodianil zeigt breite Banden, während im Komplex scharfe Banden zu beobachten sind. Eine neue, starke Bande tritt bei 538 cm^{-1} auf, die als Cu-N-Schwingung betrachtet wird.

3.12. Glyoxalbis-(α-pyridylhydrazon)-Nickel(II)-chlorid

Im Nickelkomplex sind die Ligandenabsorptionen zwischen 625 und 500 cm^{-1} nicht aufgelöst. Es wird nur eine neue, breite Absorption bei 422 cm^{-1} beobachtet, die der Ni-N-Valenzschwingung zugeordnet wird.

Sowohl beim Kupferchelat des Malodianils(538 cm^{-1}) als auch beim Nickelchelat des Glyoxalbis-2-hydroxyanils(422 cm^{-1}) liegt die Metall-Stickstoffschwingung höher als bei den entsprechenden Amminkomplexen der Tabelle 3.1 (Cu: 420 cm^{-1}, Ni: 334 cm^{-1}). Die gesamte Verschiebung wird jedoch nicht nur durch eine Änderung der π-Bindungsordnung bewirkt werden, sondern die σ-Bindungsordnung sollte auch analog zu den C-X-Bindungen (X=C,N)eine Abhängigkeit vom Hybridisierungsgrad in der Reihenfolge $Me\text{-}N^{+}_{sp^3} < Me\text{-}N^{+}_{sp^2} < Me\text{-}N^{+}_{sp}$ zeigen. Zur Abschätzung dieses Effektes reichen die vorliegenden experimentellen Untersuchungen jedoch noch nicht aus.

Eine Änderung des Hybridisierungszustandes ist bei der Metall-Sauerstoffbindung von Phenolchelaten nicht zu erwarten, sodaß hier die Verschiebungen der Metall-Sauerstoffvalenzschwingung auf eine Änderung der π-Bindungsordnung zurückgeführt werden können, wenn kein direkter Masseneffekt zu berücksichtigen ist.

3.2. Chelate, die durch Stickstoff und Sauerstoff koordiniert sind

3.21. o-Aminophenol und dessen Kupfer- und Nickelkomplex

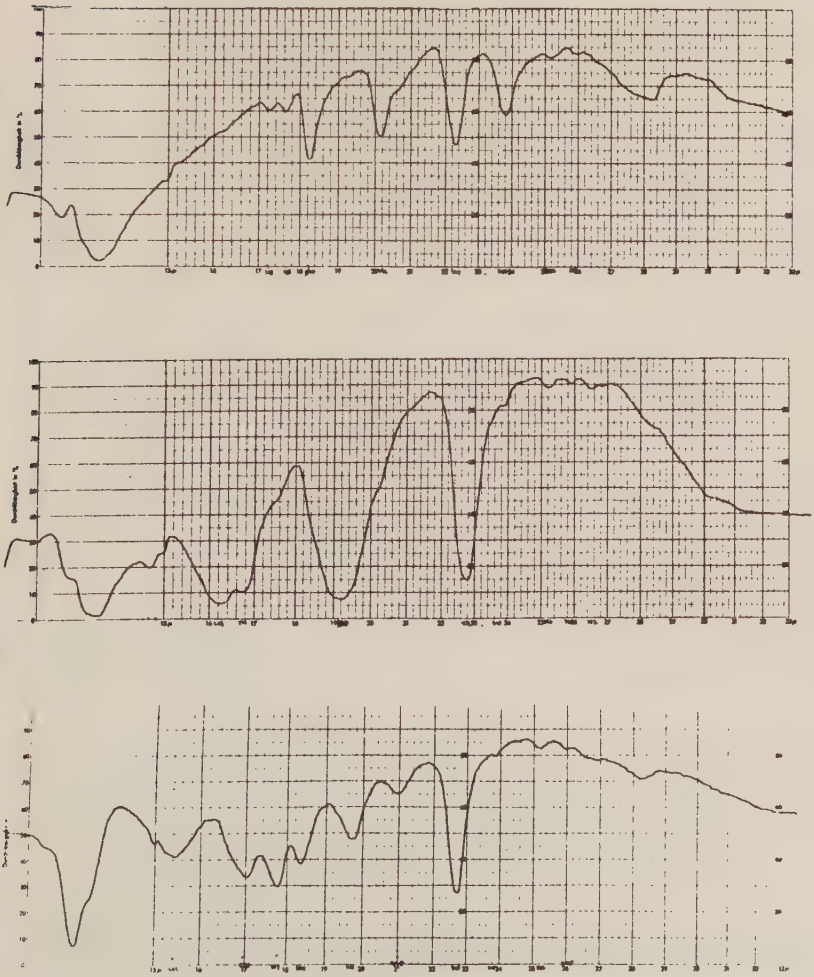
Die IR-Spektren im KBr-Bereich von o-Aminophenol und seinem Kupfer- und Nickelkomplex sind in Abbildung 3.1 dargestellt und in Tabelle 3.4 wiedergegeben.

o-Aminophenol	Zuordnung	$Cu(oAp)_2 \cdot H_2O$	Zuordnung	$Ni(oAp)_2 \cdot 2H_2O$	Zuordnung
		616s	ω CuO	649m	ω NiO
		599s		588s	
581w	Δ B_1	571w,sh	Δ B_1		
566w	κ NH_2			562s	ω Ni-H_2O
548s	ω_{11} A_1	543sh	ω_{11} A_1	544m	ω_{11} A_1
496s	Γ_1 B_2	495sh	Γ_1 B_2	508m	Γ_1 B_2
		520s	ω Cu-OH_2 oder ω Cu-N		
				478w	ω Ni-N
448s	$\Delta \phi_O$ B_1	439s	$\Delta \phi_O$ B_1	440s	$\Delta \phi_O$ B_1
420s	$\Delta \phi_N$ B_1	418w	$\Delta \phi_N$ B_1	418w	$\Delta \phi_N$ B_1

Beim Kupferkomplex treten drei neue, starke Banden bei 616, 599 und 520 cm^{-1} auf. Die beiden ersten sind der Kupfer-Sauerstoffschwingung zuzuschreiben, während die dritte die Kupfer-Stickstoff- oder Kupfer-Hydratsauerstoffschwingung darstellt. Als Kupfer-Stickstoffvalenzschwingung würde sie mit 520 cm^{-1} ungewöhnlich hoch liegen.

Im Nickelkomplex treten vier neue Absorptionsbanden auf bei 649, 588, 562 und 478 cm^{-1}; davon werden die ersten drei als Nickel-Sauerstoff- und die letzte als Nickel-Stickstoff-schwingung betrachtet.

Abb.3.1 IR-Spektren von o-Aminophenol (a), dessen Kupfer-chelat (b) und Nickelchelat (c) im KBr-Bereich (als KBr-Preßlinge)



3.22. Salicylaldiminchelate

Die IR-Spektren im KBr-Bereich sind im Strichdiagramm auf S. 49 (Abb.2.6) und als Wertetabelle in Tabelle 3.5 wiedergegeben. Eine neue Bandenserie bei den Chelaten liegt zwischen 621 und 595 cm^{-1}. Diese wird der Metall-Sauerstoffschwingung zugeordnet. Die Identifizierung der Metall-Stickstoffschwingung ist schwierig; es kommen zwei Bandengruppen um 400 - 450 cm^{-1} oder um 350 cm^{-1} in Betracht, zwischen denen eine Unterscheidung ohne weitere Untersuchungen nicht möglich ist.

Tab.3.5 IR-Absorptionen der Salicylaldiminchelate im KBr-Spektralbereich (als KBr-Preßlinge)

HSAM	$Cu(SAM)_2$	$Cu(SAI)_2$	$Ni(SAM)_2$	$Ni(SAI)_2$	$Cu(SAA)_2$	HSAA	Zuordnung
649s	649m	671m	645s				
	613s	606s	595m	595m	621m		ω Me-O
						568w	
562m	582s	555s	555w	549w	545s	544m	
		549(sh)s			524s	518s	
			503m	500s	495w	490m	
467s	467s	478s	470s	469s			
					444m	446w	
415w					420w	433m	
	408s	450s	415s	463s			
	402(sh)s	446(sh)s	400(sh)m				ω Me-N
370m							
355w	356s	369s			345m		ω Cu-N
		357m			330m		

Die IR-Spektroskopie im CsBr-Bereich kann nach den bisherigen Ergebnissen noch nicht herangezogen werden, um eine Aussage über die Bindungsordnung der Metall-Ligandenbindung in ungesättigten Chelatringen zu machen. Die nur vergleichende IR-Spektroskopie gibt eine zu große Unsicherheit in den Zuordnungen, die durch Untersuchungen isotopensubstituierter Verbindungen gesichert werden müßten.

4. Lichtabsorptionsspektren von aromatischen Schiffschen Basen und ihren Chelaten im sichtbaren und UV-Bereich *)

4.1. Monoanile

Der π-π^*-Übergang einer aliphatischen unkonjugierten CN-Doppelbindung liegt nach H.C. Barany et al.[49] bei 209 mμ mit ε = 18 500. Dieser Absorption ist nach R. Bonnet et al.[50] ein n-π^*-Übergang um 240 mμ mit ε = 100 vorgelagert.

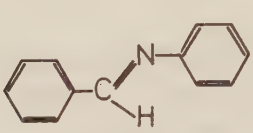
Wird die CN-Doppelbindung nun mit einem oder zwei Phenylresten verknüpft, so wird sie Teil eines Konjugationssystems, und der bathochrom verschobene π-π^*-Übergang überlagert und verdeckt die längerwellige n-π^*-Bande. Ein Phenylrest, z.B. beim Benzalmethylimin [51], bewirkt eine bathochrome Verschiebung nach 246 mμ mit ε = 19 400. Zwei Phenylreste, z.B. beim Benzalanilin [51], ergeben eine Verschiebung der π-π^*-Bande nach 310 mμ mit ε = 8 200. Die gegenüber Stilben (λ =298 mμ mit ε = 27 500) geringe Extinktion wurde von P.Brocklehurst[51] auf eine Störung der planaren Anordnung der Phenylringe wegen sterischer Behinderung des Aldehydwasserstoffatoms und des im N-Phenylring o-ständigen Wasserstoffatoms zurückgeführt. Dieser Effekt kann auch im IR-Spektrum beobachtet werden, wo nach W. Lüttke [31] eine Aufspaltung der nichtebenen "in phase" CH-Deformationsschwingung (γ CH B_2) infolge Schwingungsverstimmung eintritt. Die sterische Behinderung der Wasserstoffatome führt zu einer Verdrehung des N-Phenylrestes um die ϕ-N-Bindungsachse. Der Verlust an Gesamtkonjugationsenergie wird durch den Konjugationsgewinn infolge Überlappung des freien Elektronenpaares des Stickstoff mit dem π-Elektronensystem des N-Phenylringes kompensiert.

Die zweite Absorption des Benzalanilins bei 256 mμ mit ε = 16 200 entspricht nach P. Brocklehurst [51] der Absorption des Benzaliminsystems.

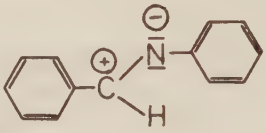
---

*) Sämtliche UV-Spektren wurden mit einem Beckman-Spektralphotometer DK-2 aufgenommen.

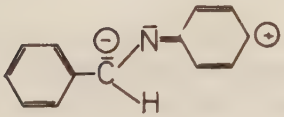
Im Rahmen einer MO-Berechnung hat W.F. Smith [53] gezeigt, daß am Grundzustand des Benzalanilins neben der neutralen Form XVIIIa auch eine polare Struktur XVIIIb beteiligt ist.



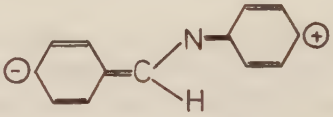
XVIII a



XXVIII b



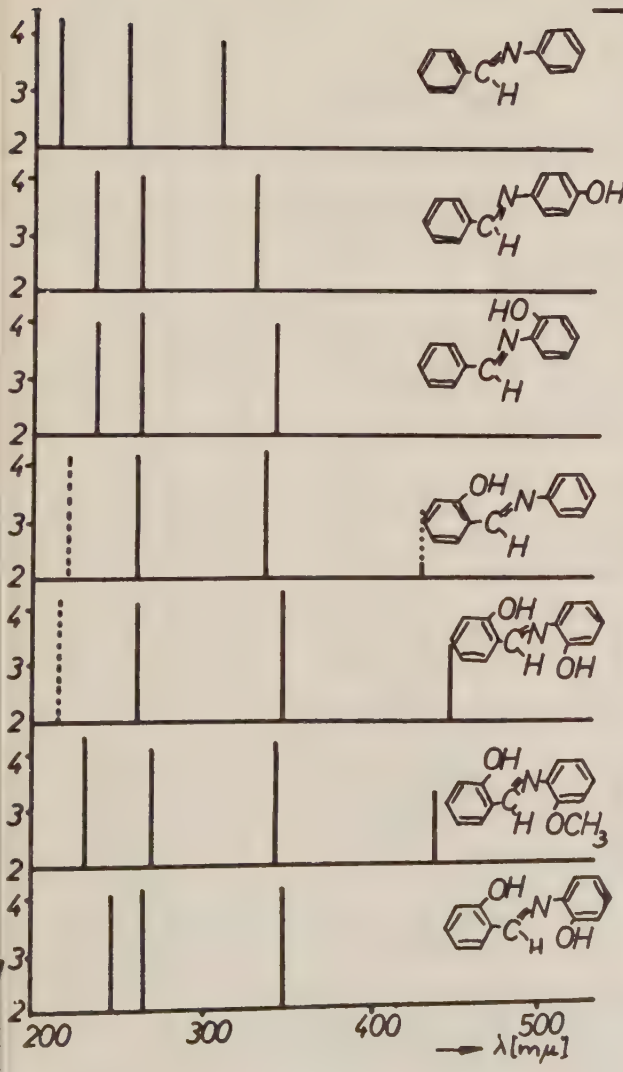
XIX a



XIX b

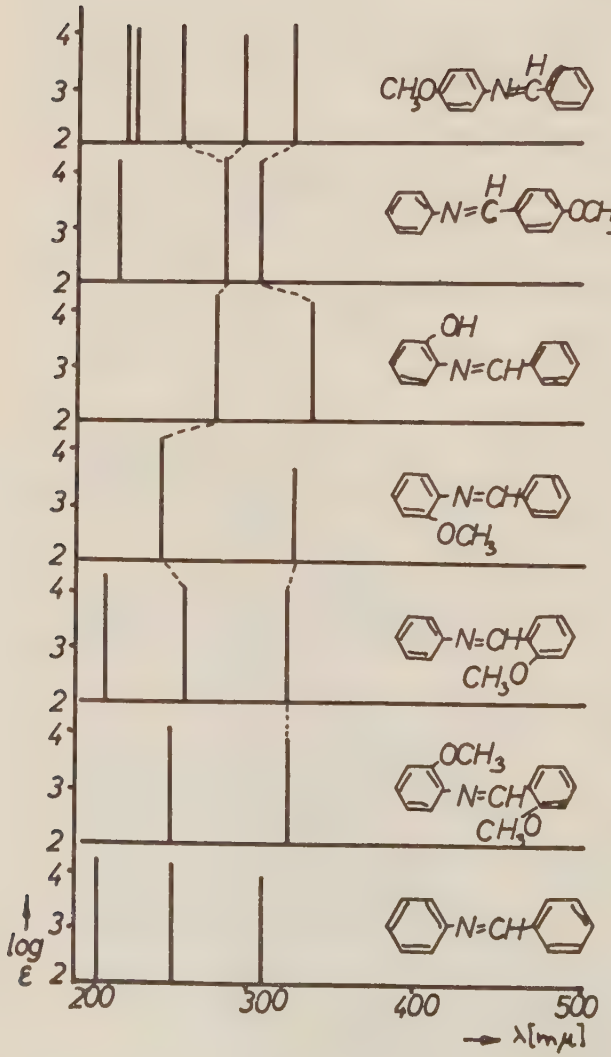
Am ersten angeregten Zustand sind dagegen die polaren Strukturen XIXa und XIXb wesentlich beteiligt. Daraus ist abzuleiten, daß Substituenten 1. Ordnung in o- und p-Stellung im N-Phenylteil eine größere bathochrome Verschiebung hervorrufen als die entsprechenden Substituenten im C-Phenylring. Dies wurde auch für p-Substituenten experimentell nachgewiesen [53]. Hier interessiert nun vor allem das spektroskopische Verhalten der o-hydroxysubstituierten Schiffschen Basen, deren UV-Spektren in Tabelle 4.1 zusammengestellt sind. Die Hydroxylgruppe bewirkt sowohl im N-Phenylteil als auch im C-Phenylteil eine bathochrome Verschiebung aller Banden des Benzalanilins. Die π-π^*-Bande liegt jedoch beim Salicylaldehydanil (337 mμ) um 6 mμ gegenüber der Absorptionsbande des Benzal-2-hydroxyanils (343 mμ) erniedrigt. Dieser Unterschied ist gering, wird aber auch bei den entsprechenden Methyläthern beobachtet (s.Tab.4.2; 2-Methoxybenzaldehydanil: 325 mμ, Benzaldehyd-2-methoxyanil: 330 mμ). Die p-Hydroxylgruppe (Benzal-4-hydroxyanil: 332 mμ) verursacht keine so langwellige Verschiebung wie die o-Hydroxylgruppe, doch ist die Intensität bei der p-substituierten Verbindung (ε = 11 800) gegenüber der o-substituierten (ε = 8 700) erhöht.

Tab.4.1 UV-Absorption von Hydroxyanilen in Methanol



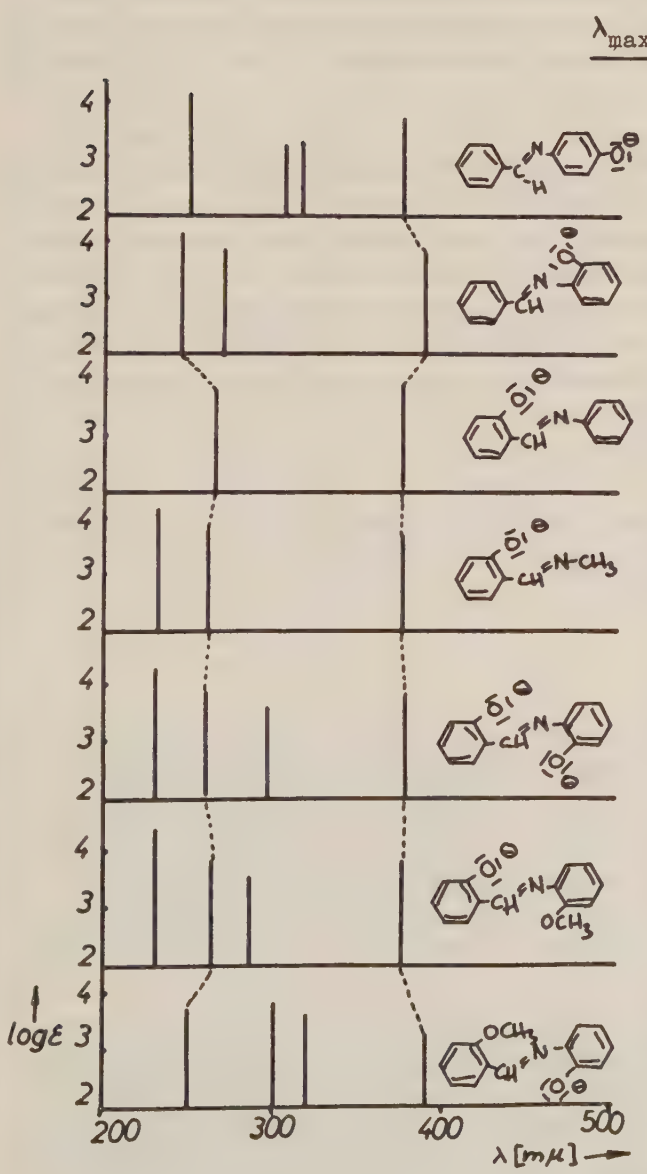
λ_{max}(mμ)	ε	Lit.
310 256 212	8 200 16 000 18 000	51
332 263 236	11 800 11 500 12 200	
343 263 237	8 700 13 500 9 200	
430 337 260 220	1 600 16 000 16 000	54
446 346 260 215	1 800 17 000 12 000	54
437 343 269 230	1 600 13 100 11 600 19 700	
347 265 246	13 300 13 500 10 100	

Tab.4.2 UV-Spektren von Methoxyanilen in Methanol



λ_{max} (mμ)	ε
329	13 200
299	9 500
263	13 300
235	12 700
228	13 000
310	16 100
288	16 300
223	15 200
341	14 900
283	17 800
330	5 100
250	17 100
325	10 400
263	11 800
217	17 200
325	7 900
254	12 900
310	8 200
256	16 000
212	18 000

Tab.4.3 UV-Spektren der Natriumsalze von Hydroxyanilen
(Hydroxyanile in 1n methanolischer NaOH-Lösung)



λ_{max} (mμ)	ε
375	17 100
316	5 900
305	5 500
250	16 500
388	6 100
270sh	8 500
245	13 600
376	7 900
264	7 400
375	6 000
262	6 250
232	15 500
378	6 000
297	4 100
260	7 700
230	21 300
375	7 200
286	3 600
263	8 400
230	26 200
390	1 900
320sh	4 900
302	6 700
250	6 200

Der Intensitätsunterschied wird durch den sterischen Effekt des o-Substituenten bewirkt, während die unterschiedliche Lage des Absorptionsmaximums durch die Ausbildung einer schwachen innermolekularen Wasserstoffbrücke hervorgerufen wird. Dies beweist die Absorption der entsprechenden Methyläther (s. Tab.4.2; Benzal-2-methoxyanil: 330 mμ , ε = 5 100, Benzal-4-methoxyanil: 329 mμ , ε = 13 200). Beide Banden liegen an derselben Stelle, jedoch ist durch Einführung der sperrigen o-Methoxylgruppe die Planarität noch mehr gestört und damit die Extinktion erniedrigt. Bei allen Salicylaldehydiminen tritt um 440 mμ eine langwellige, wenig intensive (ε = 1 600) Bande auf, die die gelbe Farbe der Salicylaldehydimine verursacht. D. Heinert und A.E. Martell [55] führten diese Bande bei Schiffschen Basen von Salicylaldehyd und Aminosäuren auf die Absorption einer tautomeren Ketoaminform (XXI) zurück.

XX XXI

Die Untersuchung der IR-Spektren des Salicylaldehyanils (Kap.2) ergab bei den Salicylaldehydiminen keine Anzeichen für das Vorliegen eines Tautomerengemisches. Die Absorptionsbande bei 430 mμ scheint besser auf einen durch die H-Brücke begünstigten n-π^*-Übergang zurückzuführen zu sein, wie es S.M. Crawford [56] für die UV-Absorption des Salicylaldehydäthylendiimins vorschlug.

Die UV-Spektren der Methoxyanile (Tab.4.2) lassen wegen des Fehlens störender Wasserstoffbrücken die Unterschiede bei der Substitution im C-Phenyl- oder N-Phenylring deutlich erkennen. Insgesamt bewirkt die Methoxylgruppe eine geringere bathochrome Verschiebung (10 - 20 mμ) als die Hydroxylgruppe, während die Intensität ungefähr gleich bleibt.

Substitution im N-Phenylring beeinflußt stärker die erste Bande, während durch Substitution im C-Phenylring die zweite Bande stärker verschoben wird. Die Substitution in beiden o-Stellungen wirkt sich nur auf die erste Bande aus. Die n-π^*-Bande der Salicylaldehydimine ist in den Methoxyverbindungen wegen der fehlenden Wasserstoffbrücke verschwunden.

Um die UV-Spektren der Natriumsalze der Hydroxyanile zu erhalten, wurden die Verbindungen in 1n methanolischer Natronlauge gelöst und sofort gegenüber dem Lösungsmittel als Vergleichsstandard gemessen, damit keine Verfälschung der Ergebnisse durch Hydrolyseprodukte eintritt. Trotzdem scheint die Hydrolyse sehr rasch zu erfolgen, wie das Auftreten der schwachen Banden um 300 mμ zeigt (s.Tab.4.3). Der Übergang vom Phenol zum Phenolat bewirkt eine bathochrome Verschiebung um 40 - 50 mμ. Die Intensität wird beim Benzal-4-hydroxyanil erhöht, während sie bei den o-hydroxysubstituierten Verbindungen erniedrigt wird. Die zweite Absorptionsbande wird durch die Salzbildung kaum beeinflußt.

4.2. 2,2'-Bisbenzoxazolinylderivate

Die UV-Absorption des Bisbenzoxazolinyls und seiner in Tabelle 4.4 angegebenen Derivate weicht kaum von der des o-Aminophenols ab. Beide Absorptionsbanden werden bathochrom um 4 - 8 mμ verschoben. Da zwei Absorptionseinheiten pro Molekül vorhanden sind, ist die Intensität verdoppelt. Substituenten an den Verbrückungsatomen verändern das Spektrum nicht. Eine Ausnahme bildet, wie in Kapitel 1.11. erläutert wurde, das 2-Phenyl-2,2'-bisbenzoxazolinyl (Tab.4.4, Nr.5), bei dem die langwellige Bande bei 325 mμ mit ε =3 030 auf das Vorliegen eines Gleichgewichtes in Lösung mit einer halboffenen Form (IIIf, S.6) hinweist. Dieselbe Absorptionsbande (λ_{max} = 330 mμ, ε = 7 100) tritt beim 2-Hydroxy-2,3-diphenylbenzoxazin-1,4 (Tab.4.4, Nr.9)auf.

Tab.4.4 UV-Absorptionsmaxima von Bisbenzoxazolinylderivaten in Methanol

Nr.	Verbindung	λ(mμ)	ε	λ(mμ)	ε	Lit.
1	o-Aminophenol	232	7 240	286	4 270	3
2	2,2'-Bisbenzoxazolinyl	235	12 500	294	8 400	1
3	2-Methyl-2,2'-bisbenz-oxazolinyl	236	12 100	294	8 800	16
4	2,2'-Dimethyl-2,2'-bis-benzoxazolinyl	236	13 200	293	9 900	16
5	2-Phenyl-2,2'-bisbenz-oxazolinyl	235	14 400	292 325	11 300 3 030	
6	Cyclohexandion-1,2-bis-benzoxazolinyl	237	15 700	293	11 300	
7	(3,6-Dihydro)-2,2'-bis-benzoxazinyl	247	16 700	289	2 900	
8	(3,4-Dihydro)-2,2'-bis-benzoxazinylmonohydrat	218	14 000	280 274	3 700 3 900	
9	2-Hydroxy-2,3-diphenyl-benzoxazin-1,4	232	15 900	287 330	13 100 7 100	
10	Oxalyldi-(2-hydroxy-anilid	240	9 600	273 282 308	10 600 11 500 16 500	
11	Cyclopentandion-1,2-mono-o-hydroxyanil	247	16 900	320	4 900	

Beim Cyclopentandion-1,2-mono-o-hydroxyanil (Nr.11) übernimmt die konjugierte Carbonylgruppe die Rolle eines bathochrom wirkenden Phenylrestes und bewirkt eine längstwellige Absorption des Gesamtkonjugationssystems bei 320 mμ mit ε = 4 900.

Die UV-Absorption des (3,4-Dihydro)-2,2'-bisbenzoxazolinyls (Nr.8) liegt außerhalb der Bisbenzoxazolinylreihe, weil nicht die Absorption des o-Aminophenols, sondern die des o-Kresols[56a] (λ_{max} = 274 mμ, ε = 2 000) zum Vergleich herangezogen werden muß.

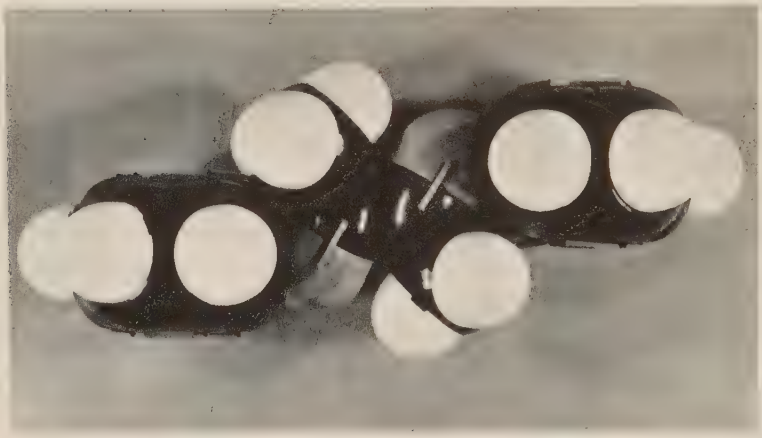
4.3. UV-Absorption konjugierter Dianile

4.31. α-Dianile

Die Konjugation zweier C_6H_5-N=C-Gruppen kann leider nicht am einfachsten Beispiel, dem Glyoxaldianil, untersucht werden, da diese Verbindung nicht darstellbar ist [14,57]. Vergleicht man nun die UV-Absorption des Diacetyldianils (Tab.4.5) mit der des Benzalanilins (Tab.4.1), so erkennt man, daß die π-π^*-Bande des Gesamtkonjugationssystems bei 331 mμ mit ε = 2 600 um 20 mμ bathochrom verschoben liegt. Die zweite, dem C_6H_5-CH=N-Teilchromophor zugeschriebene Bande ist verschwunden, wie zu erwarten ist, wenn die Deutung der 256 mμ-Bande des Benzalanilins zutrifft. Sehr überraschend ist die geringe bathochrome Verschiebung und die kleine Extinktion der längstwelligen Bande. Dies kann nur durch eine Störung der Planarität des Konjugationssystems als Folge sterischer Behinderung erklärt werden. Am Stuart-Briegleb-Kalottenmodell (Abb.4.1) erkennt man, daß durch die Methylgruppen bei trans-planarer Einstellung der N=C-C=N-Kette die Phenylringe aus der Ebene herausgedreht werden. Die große sterische Behinderung ist vorauszusehen, wenn man berücksichtigt, daß bereits beim Benzalanil eine Überlappung der Wirkungsradien der Wasserstoffatome auftritt.

Beim Übergang vom Diacetyldianil zu seinem bis-p-hydroxy- oder bis-p-methoxysubstituierten Derivat (Tab.4.5, Nr.2 u.3) ist wie in der Monoanilreihe (s.S.59) eine bathochrome Verschiebung um 20 bzw. 15 mμ zu beobachten. (Das Diacetylbis-(4-methoxyanil)-Spektrum konnte wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung in Methanol nur qualitativ gemessen werden.)

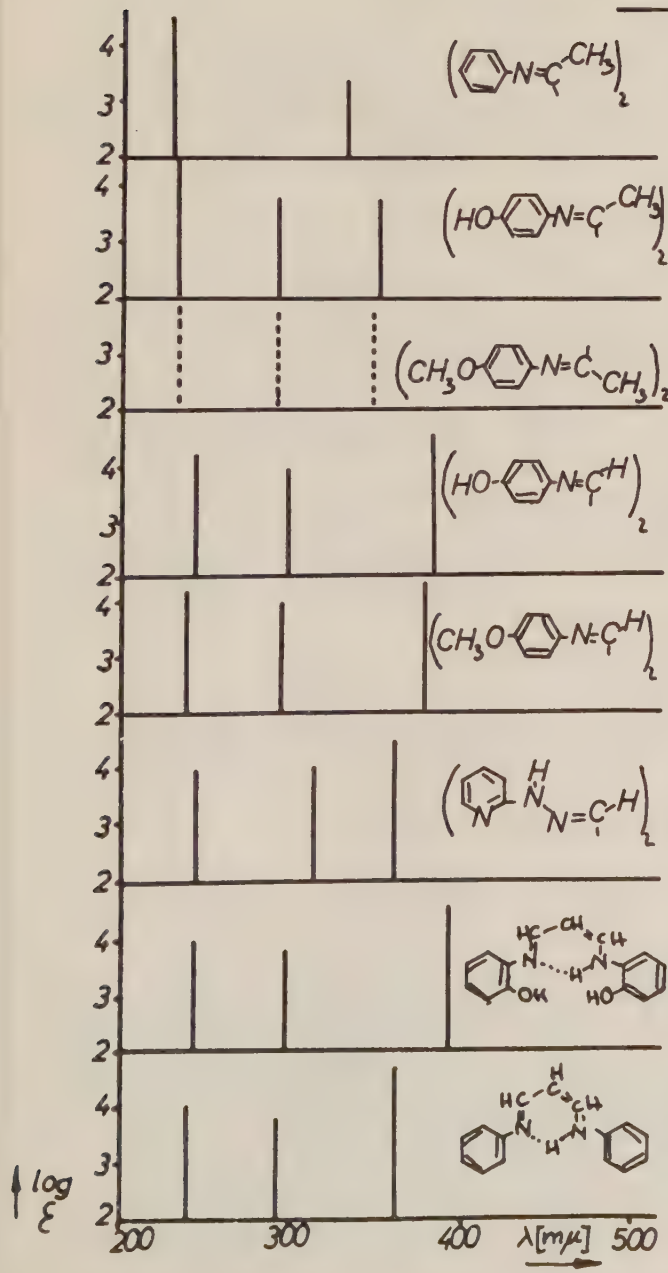
Abb.4.1 Stuart-Briegleb-Kalottenmodell des Diacetyldianil



Der Unterschied zwischen der Diacetyldianil- und Glyoxaldianilreihe ist aus den Spektren des Diacetylbis-(4-hydroxyanil) (Tab.4.5, Nr.2) und des Glyoxalbis-(4-hydroxyanil) (Tab.4.5, Nr.4) zu ersehen. Das Glyoxaldianilderivat zeigt die längstwellige Absorption bei 380 mμ mit einer extrem großen Intensität von ε = 29 800. Hieraus ist zu erkennen, daß ein weitgehend planares Konjugationssystem vorliegt. Die zweite Absorptionsbande der p-hydroxy- oder p-methoxysubstituierten Derivate um 290 mμ ist auf die Absorption des p-Aminophenolteiles zurückzuführen, wie die längstwellige Bande des p-Aminophenols [57a] (λ_{max}=287, ε = 4 100) zeigt.

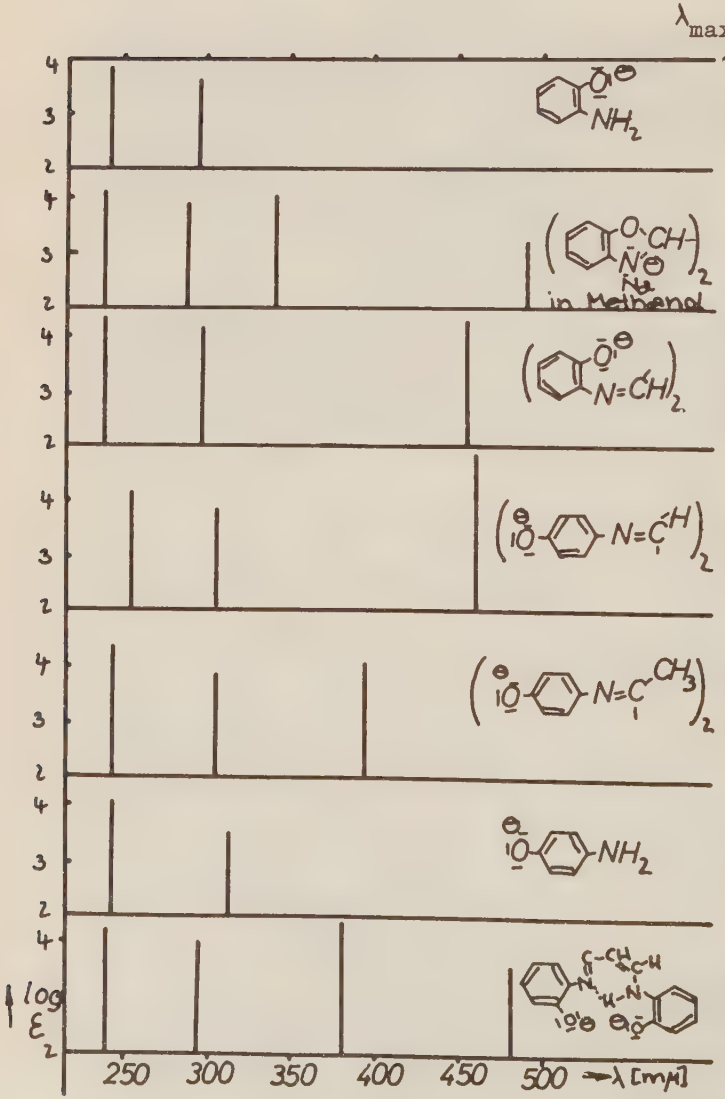
Subtrahiert man die bathochrome Verschiebung einer Hydroxylgruppe (20 mμ) von der Absorption des Glyoxalbis-(4-hydroxyanil), so erhält man 360 mμ als Absorptionsmaximum des hypothetischen Glyoxaldianil. In denselben Bereich kommt man durch Addition der Differenz (30 mμ) der Absorptionsmaxima der Diacetyl- und Glyoxaldianilreihe zum Absorptionsmaximum des Diacetyldianils (332 mμ).

Tab.4.5 UV-Spektren von α- und β-Diiminen in Methanol



	λ_{max} (mμ)	ε	Lit.
$\left(C_6H_5N{=}C(CH_3)\right)_2$	332 227	4 400 40 700	3
$\left(HO\text{-}C_6H_4N{=}C(CH_3)\right)_2$	350 290 231	6 100 6 200 28 000	
$\left(CH_3O\text{-}C_6H_4N{=}C(CH_3)\right)_2$	345 288 232	qual.	
$\left(HO\text{-}C_6H_4N{=}CH\right)_2$	380 295 242	29 800 9 700 14 600	
$\left(CH_3O\text{-}C_6H_4N{=}CH\right)_2$	374 292 235	24 100 9 800 17 700	
$\left(C_5H_4N\text{-}NH\text{-}N{=}CH\right)_2$	358 310 242	31 500 11 500 10 800	
	390 295 242	37 600 5 300 11 900	
	360 289 237	47 800 8 100 11 800	

Tab.4.6 UV-Spektren der Natriumsalze von Hydroxydianilen in 1n methanolischer Natronlauge



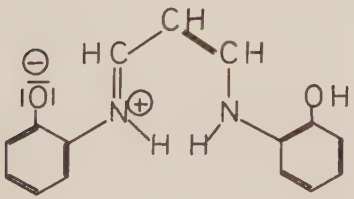
λ_{max} (mμ)	ε
242	7 250
297	4 520
490	1 700
340	11 200
289	5 950
238	14 300
455	17 600
297	15 400
(270	11 600)
238	26 900
460	69 000
305	6 500
255	14 800
394	12 000
305	7 300
243	21 500
313	3 200
242	11 200
480	3 900
380	21 300
295	12 000
240	18 300

Das Glyoxalbis-(α-pyridylhydrazon) (Tab.4.5, Nr.6) weist ebenfalls die Glyoxaldiiminstruktur auf. Die zwischen Pyridinring und CN-Doppelbindung eingeschobene NH-Brücke unterbricht nicht die Konjugation sondern nimmt mittels ihres freien p-Elektronenpaares am Gesamtkonjugationssystem teil, was an der starken Absorptionsintensität von ε = 31 500 bei 358 mμ zu erkennen ist.

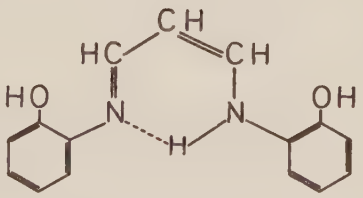
4.32. 1,3-Dianile

Das Malodianil ist der einfachste Vertreter der 1,3-Dianile. Seine längstwellige Absorptionsbande bei 360 mμ mit ε=47 800 kann nur durch ein ausgedehntes Konjugationssystem hervorgerufen werden, woraus auf das Vorliegen der Enaminform (XVIb, S.20) geschlossen werden muß.

Für das von H. Fiedler [57b] dargestellte Malobis-(2-hydroxyanil) wurde von G. Schenk [14] eine Zwitterionenstruktur vorgeschlagen.



XXII

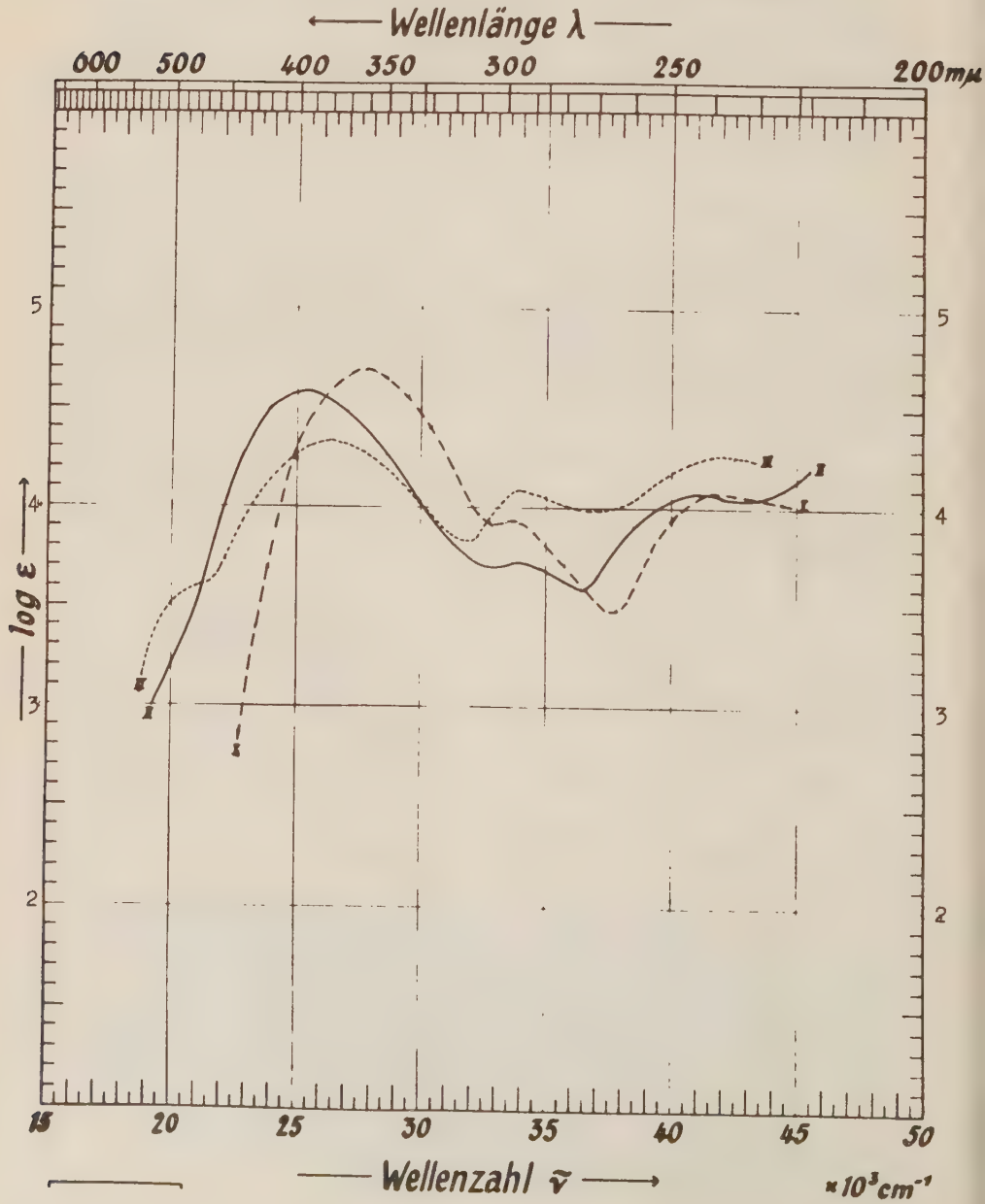


XXIII

Seine UV-Absorption (Abb.4.2) gleicht jedoch stark der des Malodianils. Die durch die Hydroxylgruppen um 30 mμ bathochrom verschobene längstwellige Bande bei 390 mμ zeigt eine geringere Intensität von ε = 37 600, sodaß es sinnvoll erscheint, der Verbindung die dem Malodianil analoge Struktur XXII zuzuordnen, wobei die Phenylringe infolge des sterischen Effektes der o-Hydroxylgruppen aus der Ebene des Konjugationssystems herausgedreht sind.

Abb.4.2 Lichtabsorptionsspektren in Methanol

I Malodianil
II Malobis-(2-hydroxyanil)
III Dinatriumsalz des Malobis-(2-hydroxyanil)



In alkalischem Medium wird eine zusätzliche langwellige Absorption bei 480 mμ mit ε = 3 900 beobachtet (s. Tab.4.6, Nr.7). Während die Lage des Absorptionsmaximums der des Natriumsalzes des Glyoxalbis-(4-hydroxyanil) (Tab.4.6, Nr.4) entspricht, weist die geringe Intensität der Bande ebenfalls auf die sterische Behinderung des Konjugationssystems hin. Die Absorptionsbande der Hydroxyverbindung (λ_{max} = 390, ε =37 600), die vorwiegend durch das chromophore 6-Ringsystem mit der Iminowasserstoffbrücke verursacht wird, bleibt mit geringerer Intensität (λ_{max} = 380, ε = 21 300) erhalten, da der Iminowasserstoff in Lösung durch Natronlauge nicht in das Salz überführt wird.

4.33. Alkalisalze der hydroxysubstituierten α-Dianile

Der Übergang vom Glyoxalbis-(4-hydroxyanil) zu seinem Dinatriumsalz (UV-Spektrum in 1n methanolischer Natronlauge) ruft eine drastische Verschiebung der längstwelligen π-π^*-Bande um 80 mμ nach 460 mμ mit einer Extinktion von ε =69 000 hervor (Abb.4.5). Bei diesem idealen Konjugationssystem kommt die bathochrome Wirkung der Phenolatgruppe auf die Lage und Intensität des Absorptionsmaximums voll zur Geltung.

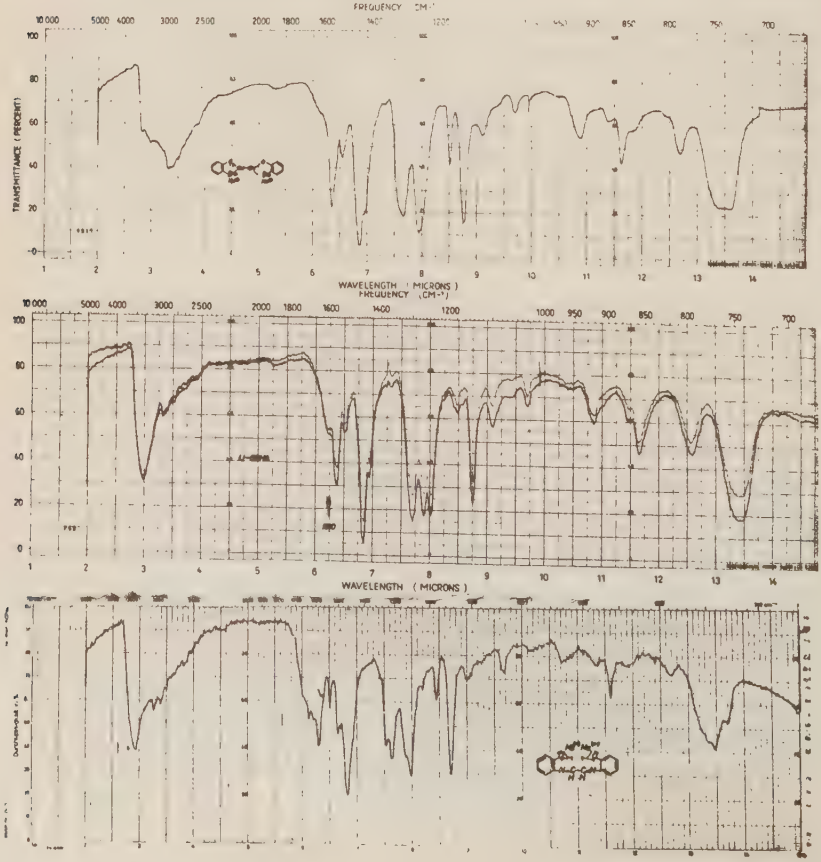
Das in alkalischem Medium vorliegende Natriumsalz des Glyoxalbis-(2-hydroxyanil) zeigt nahezu dasselbe Absorptionsmaximum bei 455 mμ , jedoch mit wesentlich geringerer Intensität (ε = 17 600), was schon von I. Murase [3] gezeigt wurde; diese ist darauf zurückzuführen, daß die o-ständige Phenolatgruppe infolge ihres sterischen Einflusses keine völlig planare Gruppierung zuläßt. (Die durch die Chelatbildung fixierte cis-planare Lage ist beim frei drehbaren Dinatriumsalz wegen der elektrostatischen Abstoßung der Phenolatgruppen unwahrscheinlich.)

Beim Natriumsalz des Diacetylbis-(4-hydroxyanil) (Tab.4.6, Nr.5) ist eine noch größere sterische Behinderung der Konjugation zu erkennen. Das längstwellige Maximum liegt bei

394 mμ mit ε = 12 000, wurde also nur um 44 mμ bathochrom verschoben, was dem bei den Monoanilen beobachteten Wert entspricht.

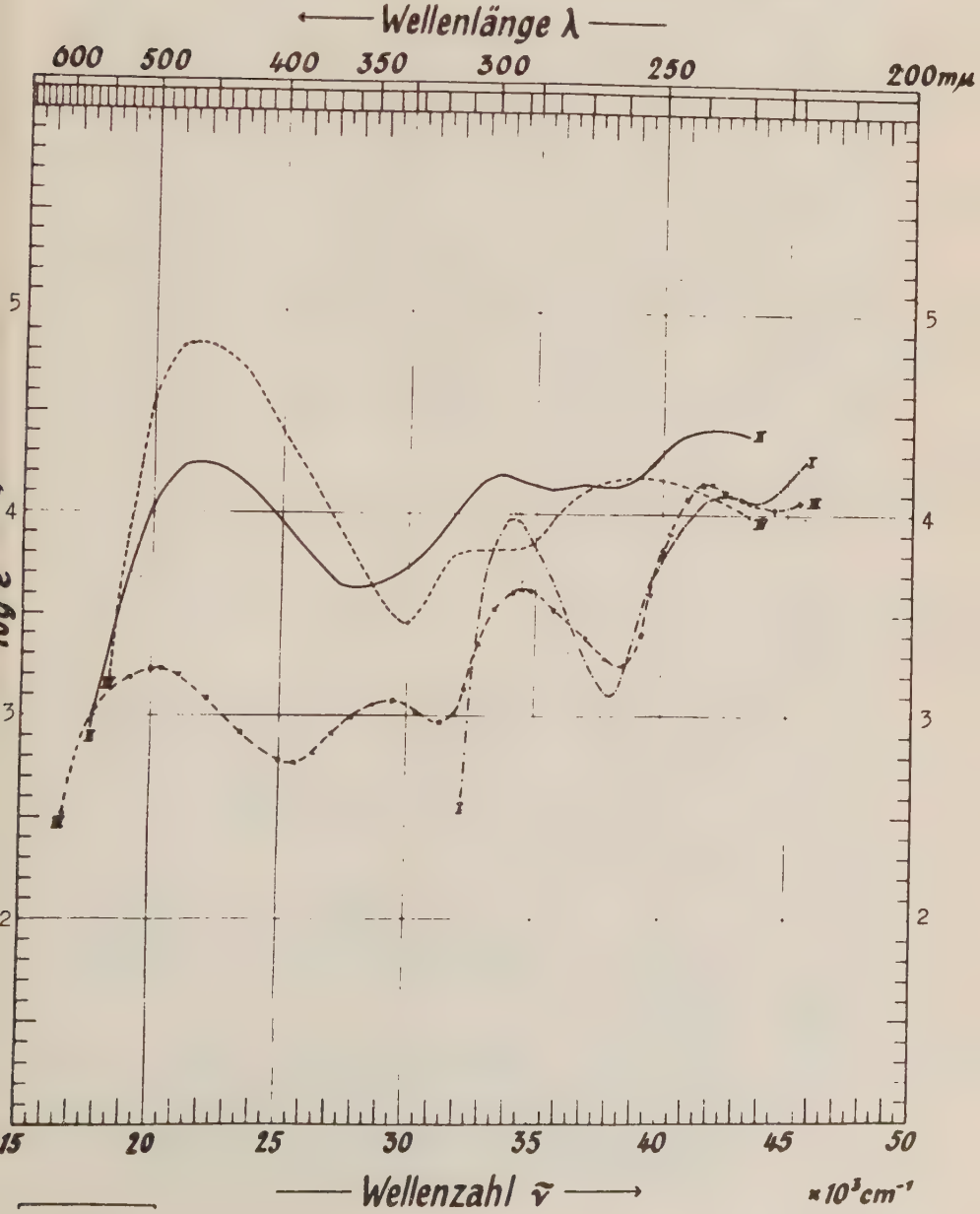
Es wurde versucht, ein Alkalisalz des Glyoxalbis-(2-hydroxyanil) durch Umsetzung von 2,2'-Bisbenzoxazolinyl mit metallischem Natrium oder Methyllithium in absoluter ätherischer Lösung darzustellen. Es entsteht jeweils ein karminrotes Pulver. Die IR-Spektren (Abb.4.3 a u.b) unterscheiden sich von dem von E. Bayer und G. Schenk [4] durch Einwirkung von methanolischer Natronlauge auf Bisbenzoxazolinyl dargestellten, offenkettigen Dinatriumsalz des GBHA (Abb.4.3c).

Abb.4.3 IR-Spektren in KBr; a) Dinatriumsalz des Bisbenzoxazolinyls; b) Dilithiumsalz des Bisbenzoxazolinyls; c) Dinatriumsalz des Glyoxalbis-(2-hydroxyanil) [4].



Tab.4.4 Lichtabsorptionsspektren in Methanol

I Bisbenzoxazolinyl
II Dinatriumsalz des Glyoxalbis-(2-hydroxyanil)
III Dinatriumsalz des Bisbenzoxazolinyls



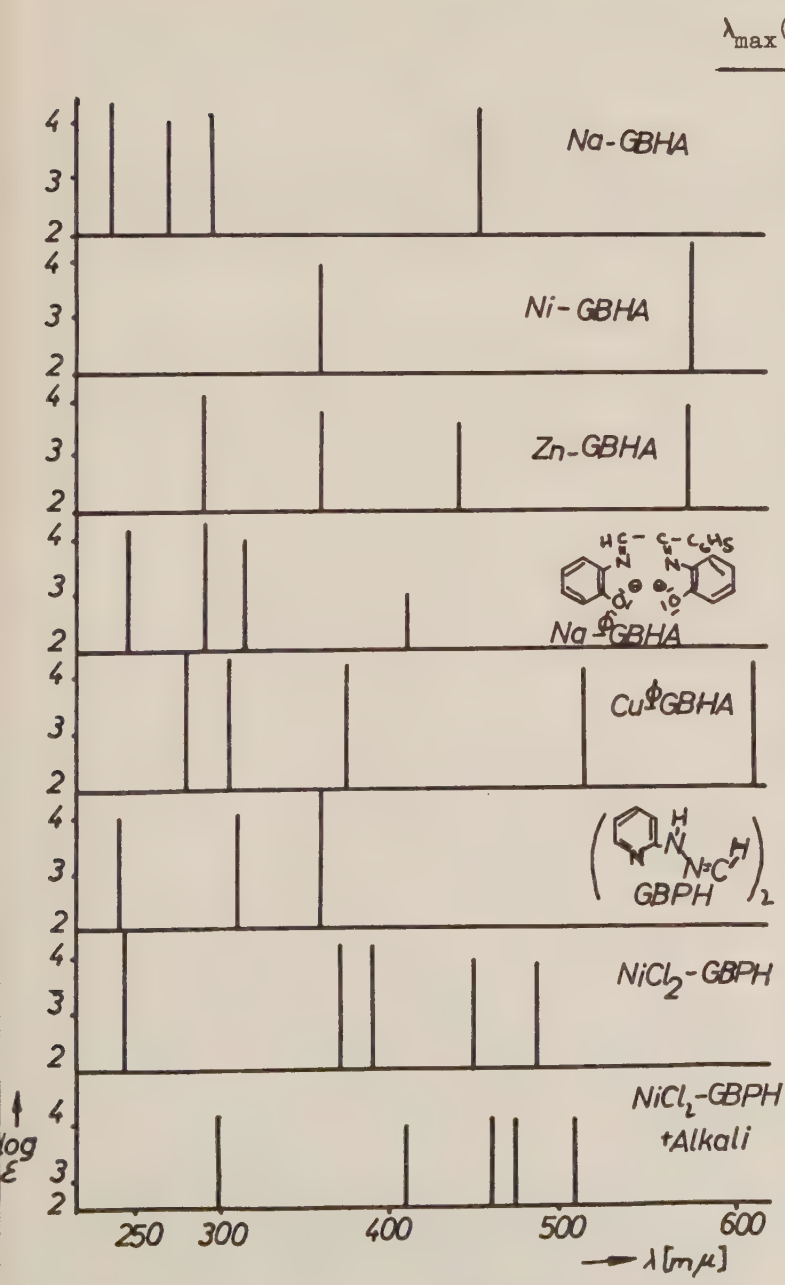
Ebenfalls ein neues Spektrum ergibt die UV-Absorption in Methanol (s. Tab.4.6, Nr.2 und Abb.4.4). Die längstwellige Bande liegt bei 490 mμ mit ε = 1 700, während eine neue, starke Bande bei 340 mμ mit ε = 11 200 auftritt. Diese Befunde können nur so erklärt werden, daß das Metall den Aminwasserstoff der Ringform ersetzt hat und das Dialkalisalz des Bisbenzoxazolinyls erhalten wird. Leider war es noch nicht möglich, Natrium- oder Lithiumsalz völlig analysenrein darzustellen. Die längstwellige, schwache Absorption bei 490 mμ mit ε = 1 700 könnte auf einen n-π^*-Übergang zurückgeführt werden, während die Bande bei 340 mμ mit ε = 11 200 einer durch den anionischen Stickstoff hervorgerufenen Aromatenabsorption zugeschrieben werden kann. Nach Arbeiten von Th. Förster et al. [58,59] entfaltet die $NH^{\ominus}$-Gruppe unter den Substituenten 1. Ordnung die am stärksten auxochrome Wirkung. Diese Deutung der UV-Absorption bedarf jedoch noch weiterer experimenteller Untermauerung.

4.4. Lichtabsorptionsspektren von Chelaten des Glyoxalbis-(2-hydroxyanil)-Typs

Bei Komplexen sind allgemein drei Gruppen von Lichtabsorptionsbanden zu erwarten [60]:

1. Ligandenfeldbanden;
   das sind wenig intensive Banden im langwelligen sichtbaren Bereich, die auf Elektronenübergänge innerhalb der unter dem Einfluß des Ligandenfeldes aufgespaltenen Metall-d- und p-Orbitale zurückgeführt werden.
2. Ligandenabsorptionsbanden;
   das sind intensive Banden im ultravioletten bis sichtbaren Spektralbereich, die die Veränderung der Ligandenabsorption im Felde des durch eine Punktladung repräsentierten Zentralions erkennen lassen.
3. Charge-transferbanden;
   das sind sehr intensive Banden im ultravioletten bis sichtbaren Spektralbereich, die auf die durch die Lichtabsorption bewirkten Elektronenübergänge vom Zentralion zum Liganden oder vom Liganden zum Zentralion zurückgehen.

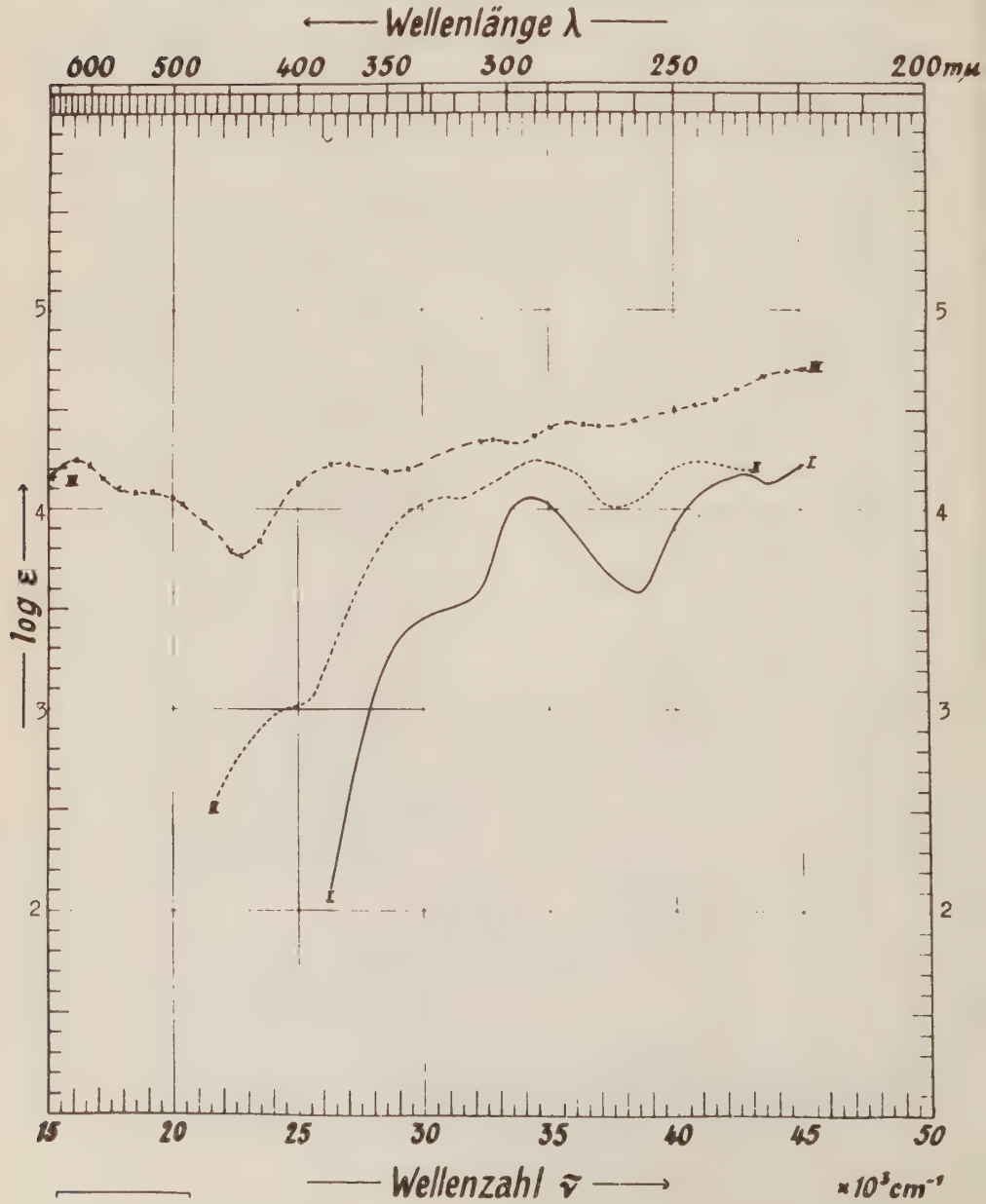
Tab.4.7 UV-Spektren von Chelaten des GBHA-Typs in Methanol



	λ_{max} (mμ)	ε
Na-GBHA	455	17 600
	297	15 400
	270	11 600
	238	26 900
Ni-GBHA	580	13 000
	360	10 100
Zn-GBHA	560	7 000
	440	5 000
	360	6 200
	290	10 100
Na Φ GBHA	410	1 050
	325	11 000
	290	15 800
	244	17 400
Cu Φ GBHA	617	17 300
	515	15 900
	375	16 300
	305	22 200
	280	27 100
GBPH	358	31 500
	310	11 500
	242	10 800
$NiCl_2$-GBPH	486	7 000
	450	7 400
	390	15 500
	370	16 200
	245	23 800
$NiCl_2$-GBPH +Alkali	510	3 300
	475	4 100
	460	3 900
	410	3 100
	300	4 900

Abb.4.5 Lichtabsorptionsspektren in Methanol

I 2-Phenyl-2,2'-bisbenzoxazolinyl
II Natriumsalz des 2-Phenylglyoxalbis-(o-hydroxyanil)
III Cu-Chelat des 2-Phenylglyoxalbis-(o-hydroxyanil)



Bei den in Tabelle 4.7 und Abbildung 4.5 angegebenen Spektren von Chelaten des GBHA-Typs liegt die längstwellige Absorptionsbande um 600 mμ mit einer Extinktion von ε = 7 000 bis 17 000.

Wegen ihrer großen Intensität kann diese Bande keine Ligandenfeldbande sein, außerdem wird sie auch beim Zinkkomplex des GBHA beobachtet, bei dem keine d-d-Übergänge zu erwarten sind, da das Zink ein voll besetztes d^{10}-Elektronenniveau besitzt [5].

Kann nun die längstwellige Bande einer durch das Zentralion verschobenen Ligandenabsorption entsprechen? Wenn das Zentralion als Punktladung betrachtet wird sicher nicht, denn dann erhält man den bei den Alkalisalzen beobachteten Fall des freien Anions, dessen längstwelliges Maximum bei 455 mμ liegt.

Es ist IR-spektroskopisch nachgewiesen, daß im ungesättigten Chelatring mit Übergangsmetallen eine cyclische Delokalisation eintritt. In der aliphatischen Reihe ist beim Übergang vom Hexatrien (λ_{max} = 258 mμ , ε = 35 000) zum aromatischen Benzol (α-Bande: λ_{max} = 256 mμ , ε = 224) keine bathochrome Verschiebung zu beobachten. Bei den Chelaten wird durch die Delokalisation der Grundzustand des Systems erniedrigt, während über die Auswirkung auf die Anregungszustände keine Aussage gemacht werden kann. Es erscheint aber sehr unwahrscheinlich, daß durch das Zentralion die π-π^*-Ligandenabsorption des gesamtkonjugierten Systems um 120 mμ über den Wert der Absorption des Dianions (455 mμ) hinaus verschoben wird. Die koordinative π-Bindung zwischen Zentralion und Ligand, die für die besonderen Verhältnisse in den ungesättigten Chelatringen verantwortlich ist, scheint dafür prädestiniert zu sein, unter der Einwirkung von Lichtquanten einen Elektronenübergang vom Metall zu den Ligandenatomen einzuleiten. Deshalb wird die längstwellige Absorptionsbande einem Charge-transfer-Übergang zugerechnet. Die zweite Absorptionsbande um 360 mμ kann dem konjugierten Ligandensystem zugeordnet werden, das gegenüber dem Na-Salz hypsochrom verschoben ist.

5. Aufstellung von Beziehungen zwischen Bindungsordnung und Bindungslänge

5.1. C-N-Systeme

Bei MO-Berechnungen sind π-Bindungsordnung -Bindungslängenkurven gebräuchliche Hilfsmittel, um aus berechneten π-Bindungsordnungen Bindungsabstände vorauszusagen, die dann mit Ergebnissen von Röntgenstrukturuntersuchungen verglichen werden können und umgekehrt [61]. In der Literatur sind für CN-Systeme einige voneinander beträchtlich abweichende Beziehungen angegeben (s. Tab.5.1).

Tab.5.1 Werte von CN-Einfach- und Doppelbindungsabständen, die zur Aufstellung von Bindungsordnung-Längenkurven benutzt wurden

CN-Einfachbindung p = 0 [Å]	CN-Doppelbindung p = 1 [Å]	Zwischenwerte d [Å]	p	Literatur
1,465				62
	1,257			63
1,475	1,28			64
1,48	1,24	1,31	0,5	65
1,474	1,265			66
1,435	1,267			67
1,475	1,235			68
1,474	1,274	1,157	2,0	69

Die Streuung der Werte kommt daher, daß die CN-Einfach- und Dreifachbindungsabstände mit großer Sicherheit bekannt sind, reine Doppelbindungsabstände aber bisher kaum gemessen wurden. Die Kenntnis der genauen Abstandswerte für p = 0, 1 und 2 ist sehr wichtig, da daraus mit Hilfe der von C.A.Coulson [70] angegebenen Formel 5.1 eine Kurve definiert ist, aus welcher die Bindungsabstände mit den zwischen den Grenzwerten liegenden Bindungsordnungen entnommen werden können.

(5.1) $$d_i = d_1 - \frac{d_1 - d_2}{1 + k \frac{1-p_i}{p_i}}$$

d_1 = Einfachbindungsabstand
d_2 = Doppelbindungsabstand
p_i = MOπ-Bindungsordnung der Bindung d_i

Die Bindungsabstände sind nicht nur, wie früher angenommen wurde, von der Bindungsordnung und Polarität abhängig, sondern auch vom Hybridisierungsgrad der Bindung [71,72,73,76]. Deshalb erschien es sinnvoll, in den letzten Jahren veröffentlichte dreidimensionale Röntgenstrukturuntersuchungen mit einer Standardabweichung von $\sigma \leq 0{,}015$ Å, nach der Hybridisierungsart geordnet, zusammenzustellen. Die experimentellen Werte wurden nach den von L.E. Sutton [74] angegebenen Formeln 5.2 und 5.3 statistisch gemittelt.

(5.2) $$\bar{d} = \frac{\sum_i \frac{d_i}{i^2}}{\sum_i \frac{1}{i^2}}$$

(5.3) $$\bar{\sigma} = \sqrt{\frac{1}{\sum_i \frac{1}{i^2}}}$$

Die Standardabweichung σ ist nach D.W.J. Cruickshank und A.P. Robertson [75] so definiert, daß sich der wahre Wert mit 95 % Sicherheit in dem Intervall $\pm 2\sigma$ um den Meßwert befindet, während der absolute Fehler durch $\pm 3\sigma$ angegeben wird.

Die erhaltenen Mittelwerte sind in Tabelle 5.2 den von L.E. Sutton [74] und M.G. Brown [73] angegebenen Werten gegenübergestellt. Im Anhang (S. 150) sind die zur Mittelung verwendeten einzelnen Meßwerte zusammengestellt.

Die Werte der Tabelle 5.2 zeigen deutlich, daß mit abnehmendem Hybridisierungsgrad des Kohlenstoff- oder Stickstoffatoms die Bindung jeweils verkürzt wird.

Tab.5.2 Mittelwerte von Kohlenstoff-Stickstoffbindungsabständen, berechnet nach Formel 5.2 A

Verbindungstyp	Verbindungsklasse	Brown[73]	Sutton[74]	$\cdot 10^3$	Neue Werte	$\cdot 10^3$	Anzahl d. Meßwerte
A) Einfachbindungen							
$C_{sp^3}\ N^+_{sp^3}$ $-\overset{|}{C}-\overset{|}{N^+}-$	a) Aminosäuren				1,489	2	13
	b) Aliphatische Ammoniumverb.	1,467	1,479	5	1,504	2	15
$C_{sp^3}\ N_{sp^3}$ $-C-\bar{N}<$	Aliphatische Amine	1,443	1,472	5	1,470	3	6
$C_{sp^3}\ N_{sp^2}$ $-C-\bar{N}<$ $-C-N^+=$	N-substituierte Amide				1,454	3	4
$C_{sp^3}\ N^+_{sp}$ $-C-N^+\equiv$	Isonitrile				1,427	6	3
$C_{sp^2}\ N^+_{sp^3}$ $=C-\overset{|}{N^+}-$	Aniliniumverb.	1,344					
$C_{sp^2}\ N_{sp^2}$ $=C-\bar{N}<$	a) Aniline		1,426	12	1,425	4	2
	b) Enamine				1,396	8	4
$C_{sp^2}\ N^+_{sp^2}$ $=C-N^+=$	a) Aromat.Nitrovb.	1,42			1,474	4	8
	b) Amide		1,322	3	1,3284	1,2	22
$C_{sp^2}\ N^+_{sp}$ $=C-N^+\equiv$	Diazoniumverb.				1,385	9	4
$C_{sp}\ N_{sp^3}$ $\equiv C-\bar{N}<$	Cyanamid	1,28			1,328	30	1
B) Doppelbindungen	a) Pyrazolin·HCl				1,255	9	1
	b) Oxime				1,273	6	4
	c) Nitron	1,300			1,309	10	1
C) Dreifachbindungen		1,1563	1,158	2	1,1585	0,25	15

Ist der Stickstoff jedoch Träger einer positiven Ladung, so wird die Bindung gegenüber der neutralen Verbindung verlängert (1,470 Å bei aliphatischen Aminen, 1,504 Å bei aliphatischen Ammoniumsalzen).

Die Tabelle 5.2 enthält das Pyrazolinhydrochlorid [77] als einzigen Meßwert einer Verbindung, bei der eine reine CN-Doppelbindung ohne Mesomeriemöglichkeit vorliegt. Der Wert von 1,255 Å (p=1) wurde nun mit dem Einfachbindungsabstand von 1,470 Å (p=0) und dem Dreifachbindungsabstand von 1,1585 Å (p=2) in die Beziehung 5.1 von C.A. Coulson eingesetzt. Damit werden die Werte der Tabelle 5.3 erhalten, die in Abbildung 5.1 graphisch dargestellt sind.

Tab.5.3 Werte für π-Bindungsordnungen und Bindungslängen, berechnet nach 5.1 mit k = 0,6196

p_i	0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0
d_i [Å]	1,470	1,395	1,337	1,292	1,255	1,199	1,1585

Außer der berechneten Kurve sind in Abbildung 5.1 noch verschiedene nach dem MO-Verfahren berechnete Werte eingetragen, die in Tabelle 5.4 zusammengestellt sind. Da die Genauigkeit von MO-Berechnungen unter Vernachlässigung der Überlappungsintegrale bei Verbindungen mit Heteroatomen nicht sehr groß ist, kann die Übereinstimmung der Werte als befriedigend angenommen werden.

Berücksichtigt man, daß die berechneten Werte von $C_{sp^2}\,N_{sp^2}$-hybridisierten Verbindungen erhalten wurden, so kann man unter Einbeziehung des $C_{sp^2}\,N_{sp^2}$-Einfachbindungswertes der Tabelle 5.2 (1,425 Å) und unter Beibehaltung des $C_{sp^2}\,N_{sp^2}$-Doppelbindungswertes (1,255 Å) die eingetragenen Werte durch eine entgegengesetzt gekrümmte Kurve (gestrichelt) verbinden. Diese wäre dann nur für $C_{sp^2}\,N_{sp^2}$-Einfach- bis Doppelbindungen gültig.

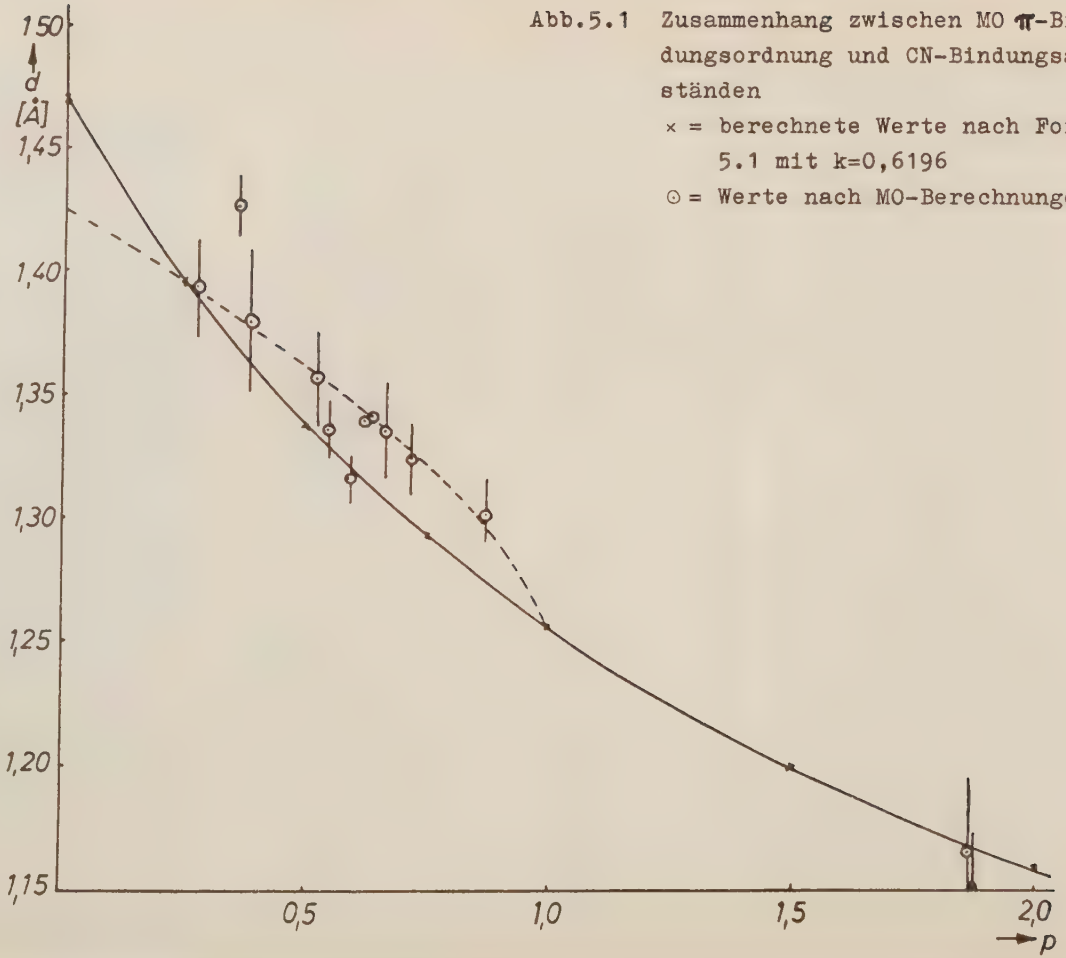


Abb.5.1 Zusammenhang zwischen MO π-Bindungsordnung und CN-Bindungsabständen

× = berechnete Werte nach Formel 5.1 mit k=0,6196

⊙ = Werte nach MO-Berechnungen

Tab.5.4 Gegenüberstellung von CN-Bindungslängen (d) und MO π-Bindungsordnungen (p)

Verbindung	d CN [Å]	$\sigma \cdot 10^3$	Lit.	p	Lit.
Acetanilid	1,426	4	78	0,362	94
	1,330	4		0,546	
Diaminomaleonitril	1,343	7	79	0,275	79
	1,165	10		1,865	
Pyrrol	1,379	10	80	0,385	69
Harnstoff	1,356	7	81	0,520	95
Formamid	1,343	7	82	0,591	
Oxamid	1,315	4	83	0,589	
Pyrazol	1,346	13	84	0,4416	96
	1,314	13		0,7435	
Pyrimidin	1,345	15	85	0,656	98
				0,627	69
				0,600	
Pyridin	1,3402	1	86	0,654	98
				0,614	69
Pyrazin	1,334	15	87	0,643	69
s-Triazin	1,338	1	88	0,654	98
				0,613	69
s-Tetrazin	1,345	7	89	0,6616	88
	1,323	7			
α-Phenazin	1,345	9	90	0,603	98
Diformylhydrazin	1,323	5	91	0,715	99
1,2,5-Oxdiazol	1,300	5	92	0,87	97
Tetracyanäthylen	1,15	12	93	1,87	79

Man müßte also, wie es B.P. Penfold und W.N. Lipscomb [98a] bei der CC-Bindungsordnung-Bindungslängenkurve durchgeführt hatten, den nach der Coulsonformel erhaltenen Kurvenzug in eine Kurvenschar, jeweils gültig für Bindungen zwischen Atomen gleichen Hybridisierungszustandes, zerlegen. Die dazu benötigten Fixwerte für p = 0 und 1 sind jedoch noch nicht mit genügender Genauigkeit bekannt, sodaß für die weiteren Betrachtungen der nach 5.1 erhaltene Kurvenzug verwendet wird.

5.2. CO-Verbindungen

Bei den Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen sind nur drei durch den Hybridisierungszustand charakterisierte Einfachbindungsabstände, C_{sp^3}-O, C_{sp^2}-O und C_{sp}-O, zu erwarten, da man dem Sauerstoff jeweils denselben Hybridisierungsgrad zuschreiben kann. Von Verbindungen mit der C_{sp}-O-Gruppierung sind keine Abstandsmessungen bekannt. In Tabelle 5.5 sind die nach den Formeln 5.2 und 5.3 berechneten statistischen Mittelwerte der für die weiteren Untersuchungen wichtigsten Verbindungsklassen angegeben. (Carbonsäuren, Säurechloride und Ester wurden nicht berücksichtigt.) Die einzelnen Meßwerte sind im Anhang (S. 154) aufgeführt.

Tab.5.5 Mittelwerte von CO-Bindungsabständen [Å]

Verbindungsklasse	Brown[73]	Sutton[74]	$\sigma \cdot 10^3$	Neue Werte	$\sigma \cdot 10^3$	Zahl d. Meßwerte
Einfachbindungen						
1. C_{sp^3}-O						
a) Alkohole	1,438	1,43	10	1,425	2	15
b) Äther				1,421	2	8
2. C_{sp^2}-O						
a) Phenole	1,368	1,36	10	1,361	5	8
b) Phenoläther				1,370	5	6
c) Amide	1,246	1,23	10	1,242	2	12
Doppelbindungen						
C_{sp^2}=O						
a) Aldehyde	1,21	1,23	10	1,214	1	8
b) Ketone				1,215	3	9
Dreifachbindung						
$^{\ominus}C{\equiv}O^{\oplus}$		1,1282				

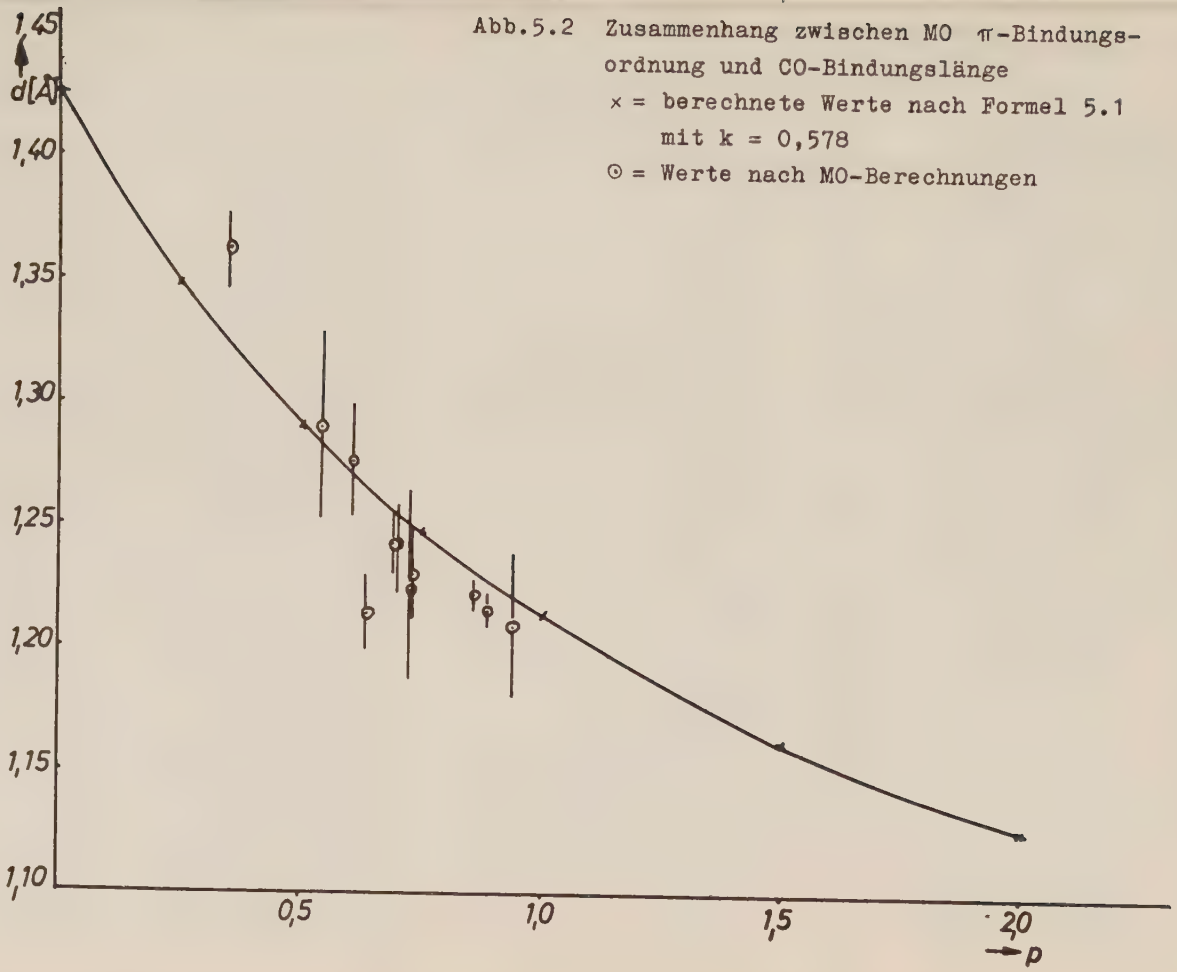


Abb.5.2 Zusammenhang zwischen MO π-Bindungsordnung und CO-Bindungslänge
× = berechnete Werte nach Formel 5.1 mit k = 0,578
⊙ = Werte nach MO-Berechnungen

Als charakteristischer CO-Einfachbindungsabstand werden 1,425 Å und als Doppelbindungslänge 1,214 Å (aus Tab.5.5) in die Beziehung 5.1 eingesetzt. Mit Hilfe des Dreifachbindungsabstandes von 1,1282 Å wurde k = 0,578 erhalten. Die Tabelle 5.6 gibt die Werte für die π-Bindungsordnung-Bindungslängenkurve, die in Abbildung 5.2 graphisch dargestellt ist; außerdem sind einige Fixpunkte von bisher berichteten Beziehungen zwischen Bindungsordnung und Bindungslänge angegeben.

Tab.5.6 Werte für die π-Bindungsordnung-Längenkurve der Abbildung 5.2

p_i	0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0	Lit.
d_i	1,425	1,348	1,291	1,248	1,214	1,163	1,1282	
	1,42				1,20			65
	1,425				1,205			68
	1,437				1,185			64
	1,43				1,17			100
	1,43				1,23			101
	1,41		1,26		1,21			102

Um die Genauigkeit der erhaltenen Kurve in Abbildung 5.2 zu überprüfen, sind außerdem nach dem MO-Verfahren berechnete π-Bindungsordnungen gegen deren gemessene Bindungslängen aufgetragen. Die Werte sind in Tabelle 5.7 zusammengestellt. Sie zeigen innerhalb ihrer Fehlergrenze eine befriedigende Übereinstimmung mit der berechneten Kurve.

Tab.5.7 π-Bindungsordnungen nach MO-Berechnungen und zugehörige Bindungslängen

Verbindung	d CO [Å]	$\sigma \cdot 10^3$	Lit.	p	Lit.
Furan	1,362	15	103	0,349	104
Harnstoff	1,276	8	81	0,606	95
Oxamid	1,243	4	83	0,687	
Formamid	1,243	7	82	0,696	
Diformylhydrazin	1,214	5	91	0,634	99
Benzoesäure	1,24	14	104	0,723	98
	1,29	14		0,542	
Acetanilid	1,230	6	78	0,730	94
p-Benzochinon	1,222	2	105	0,856	108
Acetaldehyd	1,2153	2	106	0,883	
Glyoxal	1,21	10	107	0,937	

6. Zusammenhang zwischen Bindungslänge und IR-Valenzschwingungsfrequenz

6.1. Verbindungen mit CN-Bindungen

Von E.M. Layton, R.D. Kross und V.A. Fassel [110] wurde eine lineare Beziehung zwischen dem Bindungsabstand einer CN-Bindung und der Wellenzahl der entsprechenden IR-Valenzschwingung angegeben. Bei CO-Verbindungen erhielten sie eine stetige, nichtlineare Kurve. Ebenfalls nichtlineare Wellenzahl-Bindungslängenbeziehungen mit ähnlichem Kurvenverlauf wurden für NO- und SO-Verbindungen [112,113] berichtet. Um festzustellen, ob die lineare Beziehung zwischen CN-Bindungslänge und zugehöriger Wellenzahl durch die Ungenauigkeit der damals zugänglichen Meßwerte vorgetäuscht wurde oder sich als Ausnahmefall bestätigen läßt, wurden möglichst genaue Strukturdaten ($\leq$ 0,015 Å) mit bekannten IR-Zuordnungen zusammengestellt. Diese Werte sind in Tabelle 6.1 aufgeführt und in Abbildung 6.1 graphisch dargestellt.

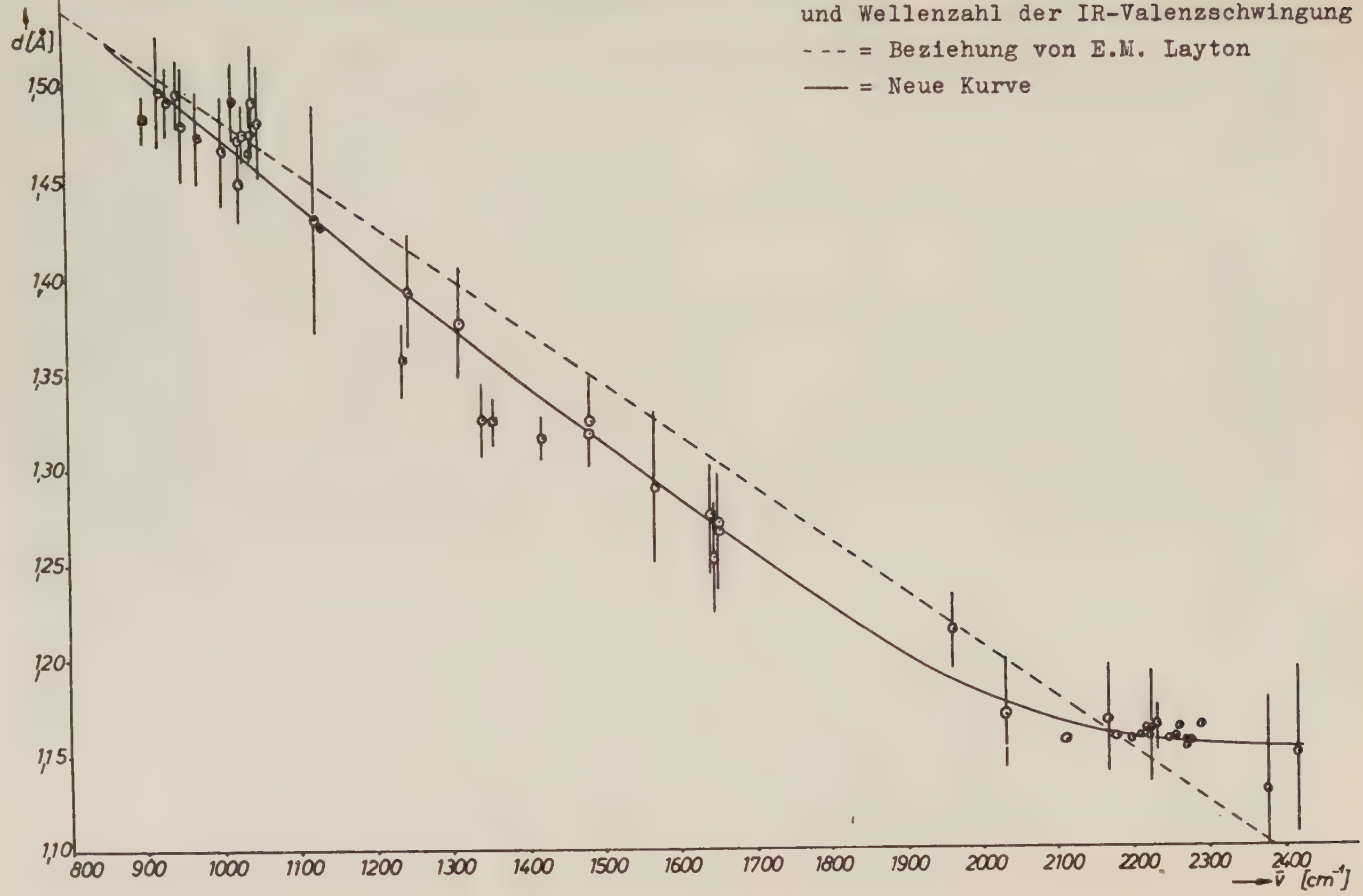
Die Schwierigkeit bei der Aufstellung einer solchen Kurve liegt darin, daß zwar bei komplizierten Molekülen einzelne Bindungsabstände unterschieden werden, diese aber infolge Schwingungskoppelungen keine charakteristische Gruppenabsorptionsfrequenz liefern. Bei Verbindungen, die ein Stickstoffatom mit zwei gleichen Substituenten tragen, treten z.B. symmetrische und asymmetrische Valenzschwingungsfrequenzen auf, die nach W.J. Lehmann [114] arithmetisch gemittelt werden müssen.

Aus Abbildung 6.1 ist zu ersehen, daß die eingezeichneten Werte der Tabelle 6.1 durchweg unter der Geraden von E.M. Layton et al. [110] liegen. Die Abweichung ist am größten im Bereich der Doppelbindungswerte um 1600 cm^{-1} (-0,03 Å) und gering im Gebiet der Einfachbindungsabsorptionen um 1000 cm^{-1}. Der Übergang zwischen Einfach- und Doppelbindung (um 1300 cm^{-1}) ist wegen Zuordnungsschwierigkeiten infolge Schwingungskoppelungen schwer zu erfassen.

Abb.6.1 Zusammenhang zwischen CN-Bindungslänge und Wellenzahl der IR-Valenzschwingung

--- = Beziehung von E.M. Layton

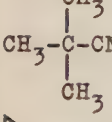
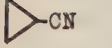
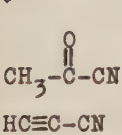
—— = Neue Kurve



Tab.6.1 Bindungslängen und Wellenzahlen von CN-haltigen Verbindungen

Verbindung	d CN [Å]	$\sigma \cdot 10^3$	Lit.	$\tilde{\nu}$CN [cm^{-1}]	Lit.
α-Glycin	1,474	5	a	1030	oo
γ-Glycin	1,491	11	b	1044	oo
Alanin	1,496	10	a	920	pp
Serin	1,491	6	a	1018	qq
Threonin	1,490	7	a	930	
Methylamin·HCl	1,465	10	a	1003	rr
Trimethylaminoxyd·HCl	1,479	11	d	950	ss
Trimethylaminoxyd	1,495	6	c	945	tt
Methylamin	1,474	5	e	1040	uu
Trimethylamin	1,472	8	g	971*	f
Diaziridin	1,482	3	h	900*	vv
Diketopiperazin	1,449	7	i	1075	ww
	1,325	7		1340	
N-Methylacetamid	1,465	13	j	1040	xx
	1,290	13		1567	
Hexamethylentetramin	1,48	10	110	1048	110
Piperazin	1,471	5	k	1024*	yy
$CH_3-N^+\equiv C-CH_3$	1,43	20	l	1122	l
	1,15	20		2416	
Diaminomaleonitril	1,392	10	o	1245	m
	1,163	10		2222	
Harnstoff	1,356	7	p	1237*	n
Formamid	1,376	10	q	1310	zz
Oxamid	1,315	4	r	1419*	aaa
Diformylhydrazin	1,325	4	s	1355*	xx
syn-p-Chlorbenzaldoxim	1,268	15	v	1650	u
Dimethylglyoxim	1,253	11	w	1645	ccc
Formaldoxim	1,276	10	x	1642	ddd
Thioacetamid	1,324	8	y	1482	eee
HCN	1,1574	0,5	z	2110	fff
FCN	1,165	1	aa	2290	aa
ClCN	1,163	1	bb	2219	ggg
BrCN	1,158	1	bb	2198	hhh

Tab.6.1 Fortsetzung

Verbindung	d CN [Å]	$\sigma \cdot 10^3$	Lit.	$\bar{\nu}$CN [cm^{-1}]	Lit.
JCN	1,159	1	bb	2176	ggg
CH_3CN	1,157	1	cc	2267	iii
CF_3CN	1,153	1	dd	2271	jjj
C_2H_5CN	1,159	1	cc	2256	kkk
CH_2=CHCN	1,1637	1	ee	2260	lll
C_6H_5CN	1,159	2	cc	2222	mmm
	1,159	1	ff	2210	nnn
	1,1574	0,5	gg	2247	ooo
	1,164	5	hh	2232	ppp
HC≡C-CN	1,157		ii	2271	ii
HNC	1,17	10	jj	2032	qqq
CH_3NC	1,426 1,167		kk	1130 2166	rrr
HNCS	1,2164	7	ll	1963	sss
$CH_3CN^+-BF_3^-$	1,13	20	mm	2378	ttt

*) Wellenzahlen nach W.J. Lehmann [114] arithmetisch gemittelt

Literatur zu Tabelle 6.1:

a) zitiert in: T. Hahn, Z. f. Krist. 109, 438 (1957)
b) Y. Iitaku, Acta Cryst. 14, 1 (1961)
c) A. Caron, G.J. Palenik, E. Goldish, J. Donohue, Acta Cryst. 17, 102 (1964)
d) A. Caron, J. Donohue, Acta Cryst. 15, 1052 (1962)

e) D.R. Lide, Jr., J. Chem. Phys. 27, 343 (1957)
f) J.R. Barceló, J. Bellanato, Spectrochim. Acta 8, 27, (1956)
g) D.R. Lide, Jr., D.E. Mann, J. Chem. Phys. 28, 573 (1958)
h) L. Pierce, S.V. Dobyns, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2651 (1962)
i) R. Degeilh, R.E. Marsh, Acta Cryst. 12, 1007 (1959)
j) J.L. Katz, B. Post, Acta Cryst. 13, 624 (1960)
k) M. Davis, O. Hassel, Acta Chem. Scand. 17, 1181 (1963)
l) G.C. Turrell, J.E. Gordon, J. Chem. Phys. 30, 895 (1959)
m) R.L. Webb, S. Frank, W.C. Schneider, J. Amer. chem. Soc.77, 3491 (1955)
n) J.E. Stewart, J. Chem. Phys. 26, 248 (1957)
o) B.P. Penfold, W.N. Lipscomb, Acta Cryst. 14, 589 (1961)
p) A. Caron, J. Donohue, Acta Cryst. 17, 544 (1964)
q) C.C. Costain, J.M. Dowling, J. Chem. Phys. 32, 158 (1960)
r) E.M. Ayerst, J.R.C. Duke, Acta Cryst. 7, 588 (1954)
s) Y. Tomiie, C.H. Koo, J. Nitta, Acta Cryst. 11,774 (1958)
u) A. Palm, H. Werbin, Canad. J. Chem. 31, 1004 (1953)
v) B. Jørslev, Nature 180, 1410 (1957)
w) W.C. Hamilton, Acta Cryst. 14, 95 (1961)
x) J.N. Levine, J. Chem. Phys. 38, 2327 (1963)
y) M. Truter, J. Chem. Soc. (London) 1960, 997
z) J. Ovarend, H.W. Thompson, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 234, 306 (1950)
aa) J. Sheridan, Nature 185, 96 (1960)
bb) G.H. Townes, A.N. Holden, F.R. Merritt, Phys. Rev. 74, 1113 (1948)
cc) B. Bak, D. Christensen, W.B. Dixon, L. Hansen-Nygaard, J. Rastrup-Anderson J. Chem. Phys. 37, 2027 (1962)
dd) L.F. Thomas, J.S. Heeks, J. Sheridan, Z. Elektrochem. 61, 935 (1957)
ee) C.C. Costain, B.P. Stoicheff, J. Chem. Phys. 30, 777 (1959)
ff) L.J. Nugent, D.E. Mann, D.R. Lide, Jr., J. Chem. Phys. 36, 965 (1962)
gg) J.P. Friend, B.P. Dailey, J. Chem. Phys. 29, 577 (1958)
hh) L.C. Krisher, E.B. Wilson, Jr., J. Chem. Phys. 31, 882 (1959)
ii) G.C. Turrell, W.P. Jones, A. Maki, J. Chem. Phys. 26, 1544 (1957)
jj) D.E. Milligan, M.E. Jacor, J. Chem. Phys. 39, 712 (1963)

kk) W. Gordy, Rev. Mod. Phys. 20, 668 (1948)
ll) T. Migazawa, T. Shimanouchi, S.J. Mizushima, J. Chem. Phys. 24, 408 (1956)
mm) J.L. Hoard, S. Geller, T.B. Owen, Acta Cryst. 4, 405(1951)
oo) M. Tsuboi, T. Onishi, I. Nagakawa, T. Shimanouchi, S.I. Mizushima, Spectrochim. Acta 12, 253 (1958)
pp) K. Fukushima, T. Onishi, T. Shimanouchi, S. Mizushima, Spectrochim. Acta 13, 236 (1959)
qq) H. Brockmann, H. Musso, Chem. Ber. 89, 241 (1956)
rr) R.D. Waldron, J. Chem. Phys. 21, 734 (1953)
ss) D. Cook, Canad. J. Chem. 41, 1127 (1963)
tt) P.A. Giguère, D. Chin, Canad. J. Chem. 39, 1214 (1961)
uu) J.E. Stewart, J. Chem. Phys. 30, 1259 (1959)
vv) R. Ettinger, J. Chem. Phys. 40, 1693 (1964)
ww) R. Newman, R.M. Badger, J. Chem. Phys. 19, 1147 (1951)
xx) T. Migazawa, T. Shimanouchi, S.J. Mizushima, J. Chem. Phys. 29, 611 (1958)
yy) C.G. Cannon, DMS 1534, 3/57
zz) I. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan 33, 1359 (1960)
aaa) T.A. Scott,Jr., E.L. Wagner, J. Chem. Phys. 30,465(1959)
ccc) E. Borello, M. Colombo, Gazz. Chim. Ital. 87, 615 (1957)
ddd) S. Califano, W. Lüttke, Z. phys. Chem. (NF) 6, 83 (1956)
eee) W. Kutzelnig, R. Mecke, Spectrochim. Acta 17, 530 (1961)
fff) G.E. Hyde, D.F. Hornig, J. Chem. Phys. 20, 647 (1952)
ggg) W.O. Freitag, E.R. Nixon, J. Chem. Phys. 24, 109 (1956)
hhh) A. Maki, J. Chem. Phys. 38, 1261 (1963)
iii) P. Venkateswalu, J. Chem. Phys. 19, 293 (1951)
jjj) W.F. Edgell, R.M. Patters, J. Chem. Phys. 24, 80 (1956)
kkk) N.E. Duncan, G.J. Janz, J. Chem. Phys. 23, 434 (1955)
lll) M.L. Dannis, J.J. Shipman, J. Chem. Phys. 19, 382 (1951)
mmm) R. Mecke, DMS-Kartei 3381, 3/58
nnn) C.N.R. Rao, DMS-Kartei 7573
ooo) L.H. Daley, S.E. Wiberley, J. mol. Spectr. 2, 177 (1958)
ppp) R. Mecke, DMS-Kartei 10087
qqq) D.E. Milligan, M.E. Jacor, J. Chem. Phys. 39, 712 (1963)
rrr) H.W. Thompson, R.L. Williams, Trans. Faraday Soc. 48,502
sss) C. Reid, J. Chem. Phys. 18, 1512 (1950) [(1952)
ttt) H.J. Coerver, C. Curran,J.Amer.chem.Soc. 80, 3522 (1958)

Mit größerer Genauigkeit ist der Kurvenverlauf im Dreifachbindungsbereich anzugeben, wo sehr genaue Abstandsmessungen und zweifelsfreie Zuordnungen einen flachen, asymptotischen Verlauf anzeigen.

In Tabelle 6.2 ist die statistische Auswertung der neuen Kurve mit der von E.M. Layton [110] verglichen. Die mittlere Abweichung ist nur noch halb so groß, sodaß die Kurve mit einem mittleren Fehler von ± 0,010 Å behaftet ist.

Tab.6.2 Statistische Analyse der Kurven

	Zahl d. Werte	Max. Abweichung [Å]	Mittl.Abweichung [Å]	Zahl d. Abweichungen 0,02 Å	Zahl d.Werte auf d. Kurve innerhalb d. Fehlergrenze
Layton[110]	58	0,057	0,020	34	26
Hier	50	0,040	0,010	39	34

6.2. Verbindungen mit CO-Bindungen

Bei CO-Systemen ergab eine Nachprüfung der von E.M.Layton[110] angegebenen π-Bindungsordnung-Wellenzahlbeziehung nur eine geringfügige Abweichung ($\leq$ 0,01 Å) nach kleineren Bindungsabständen bei qualitativ gleichem Kurvenverlauf, sodaß die Beziehung von E.M. Layton übernommen wurde. Diese ist in Abbildung 6.2 angegeben.

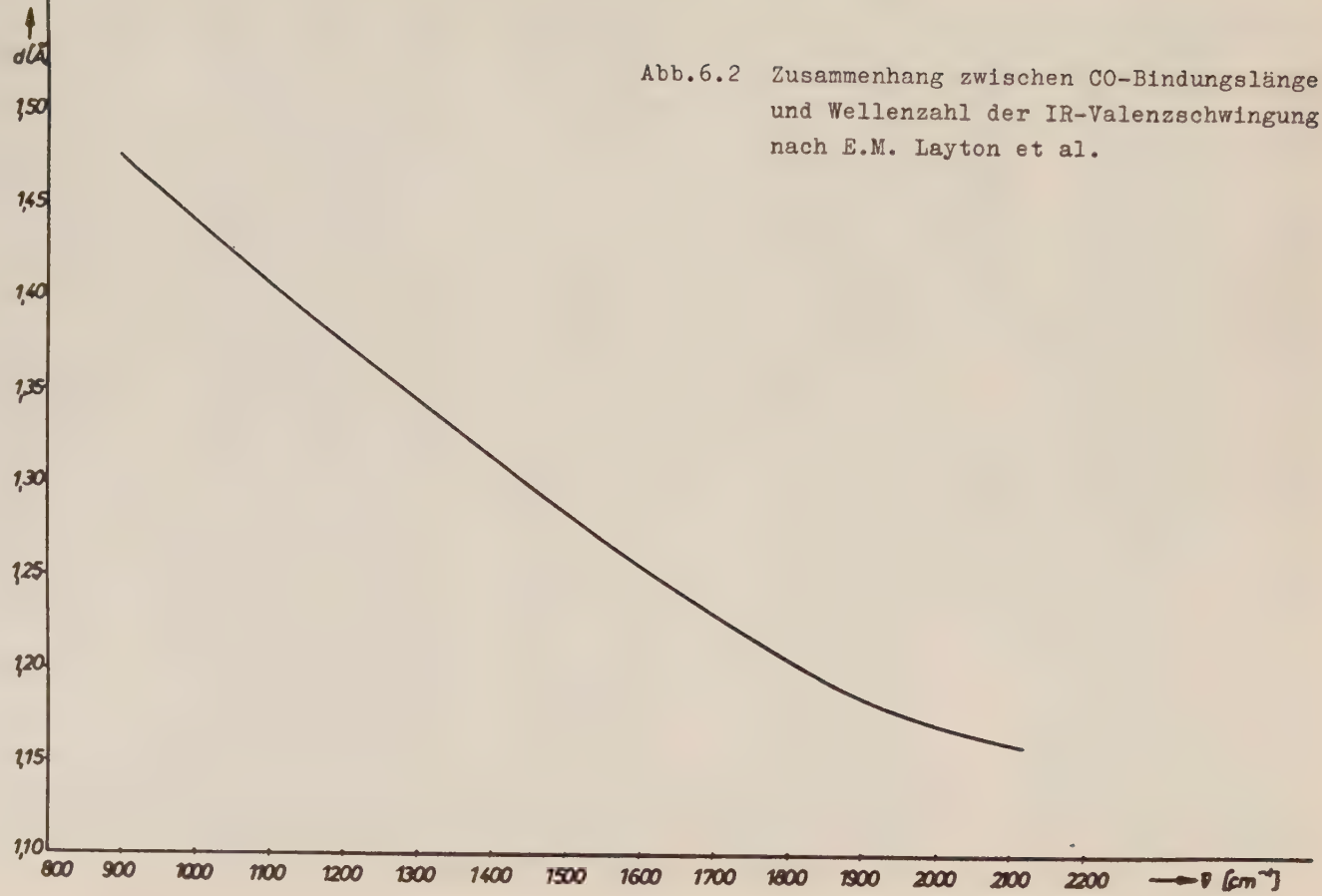


Abb.6.2 Zusammenhang zwischen CO-Bindungslänge und Wellenzahl der IR-Valenzschwingung nach E.M. Layton et al.

7. Zusammenhang zwischen der MO π-Bindungsordnung und der Wellenzahl der CN- und CO-Valenzschwingung

E.A. Robinson und M.W. Lister [115] haben gezeigt, daß zwischen der MO π-Bindungsordnung und der Kraftkonstanten einer Bindung zwischen beliebigen Atomen jeweils ein linearer Zusammenhang besteht. Die Kraftkonstante ist nun nach 7.1 dem Quadrat der Wellenzahl proportional.

(7.1) $$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$ k = Kraftkonstante, μ = reduzierte Masse

Man muß deshalb zwischen Wellenzahl und MO π-Bindungsordnung eine nichtlineare, parabelförmige Beziehung erwarten. Für CN-Verbindungen erhält man nun durch Kombination der Kurve von Abbildung 5.1 (S.84) mit der Kurve von Abbildung 6.1 (S.91) den in Abbildung 7.1 graphisch dargestellten Zusammenhang.

Analog wurde für CO-Verbindungen die Kurve der Abbildung 7.2 durch Kombination von Abbildung 5.2 (S.87) und Abbildung 6.2 (S.97) erhalten. (Für p = 2 wurde der Wert der Valenzschwingung von Kohlenmonoxid eingetragen, da die Kurve von E.M.Layton in diesem Bereich zu hoch liegt.)

Mit Hilfe dieser Kurven ist es nun möglich, aus der Valenzschwingungsfrequenz einer Bindung eine Voraussage über die π-Bindungsordnung zu machen. Nach einer MO-Berechnung von W.F. Smith [53] besitzt die CN-Doppelbindung des Benzalanilin eine Bindungsordnung von 0,860, während ihre C=N-Valenzschwingung bei 1625 cm^{-1} liegt. Aus der Kurve der Abbildg.7.1 erhält man in sehr guter Übereinstimmung mit der MO-Berechnung den Wert von 0,854.

Abb.7.1 Zusammenhang zwischen MO π-Bindungsordnung und Wellenzahl der CN-Valenzschwingung

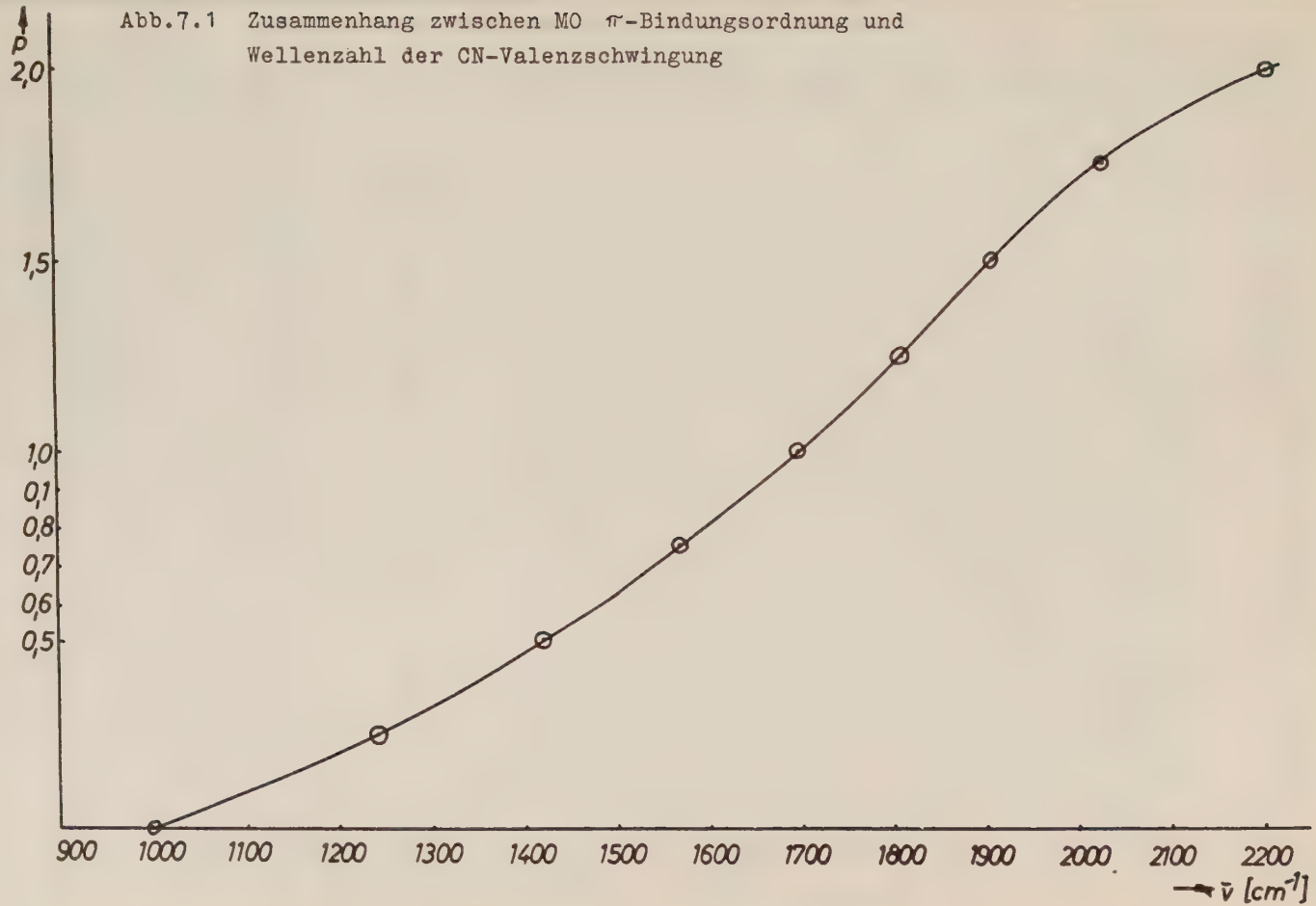
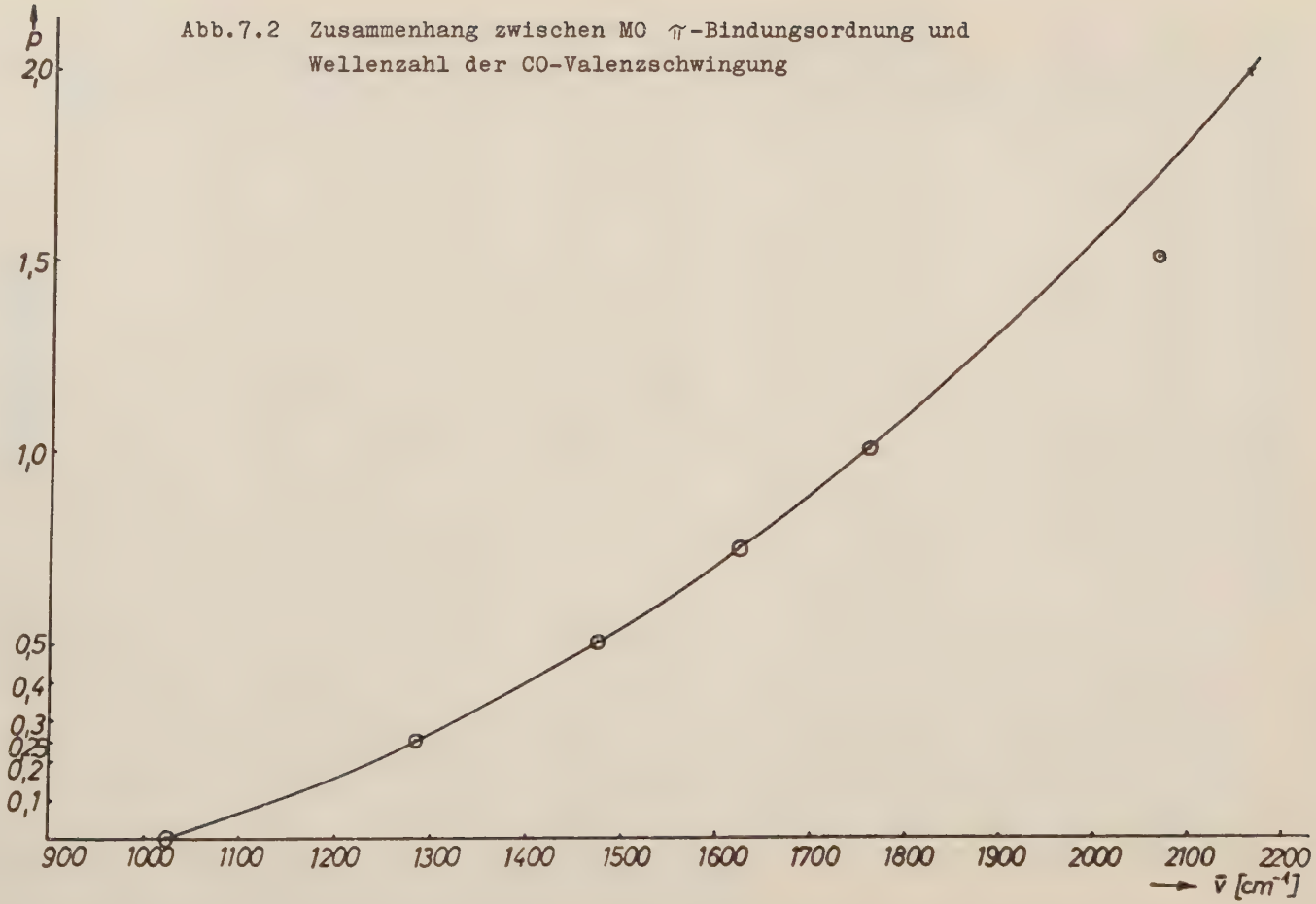


Abb.7.2 Zusammenhang zwischen MO π-Bindungsordnung und Wellenzahl der CO-Valenzschwingung



8. Erweiterung der abgeleiteten Beziehungen auf Komplexe mit CN- und CO-Bindungen

Die in Kapitel 6 und 7 erhaltenen Beziehungen zwischen Wellenzahl und Bindungslänge bzw. π-Bindungsordnung wurden aufgestellt, um in Chelatsystemen mit ungesättigten konjugierten Bindungen eine Aussage über Bindungsordnungen machen zu können. Da keine Bindungsordnungsberechnungen bei Chelaten bisher durchgeführt wurden, soll die Anwendbarkeit der Kurven 6.1 und 6.2 durch Vergleich mit den experimentell bestimmten Bindungslängen und den entsprechenden IR-Absorptionsfrequenzen untersucht werden. In Tabelle 8.2 sind die röntgenographischen Daten und Wellenzahlzuordnungen von Komplexen mit CN-Bindungen zusammengestellt, die in Abb.8.2 mit der Kurve der Abb.6.1 eingezeichnet sind. Die entsprechenden Werte für Komplexe mit CO-Bindungen sind aus Tabelle 8.3 und Abbildung 8.2 ersichtlich. In den Abbildungen 8.1 und 8.2 sind die Abstandswerte mit ihrer doppelten Standardabweichung eingetragen, d.h. mit 95 %iger Sicherheit liegt der Wert innerhalb $\pm$ 2 σ um den jeweiligen Meßwert. Leider ist die Genauigkeit der röntgenographischen Abstandsbestimmung der leichten Atome in Chelaten wegen des großen Streufaktors des Schwermetallatoms vermindert. Die Standardabweichung ist durchschnittlich doppelt so groß wie bei den Verbindungen der Tabelle 6.1 (S.91).

Tab.8.1 Statistische Analyse der Kurven in Abbildung 8.1 und 8.2

Kurve	Anzahl der Werte	Max. Abweichung [Å]	Mittl.Abweichung [Å]	Anzahl der Abweichungen $\leq$0,020 Å	Richtung d.Abweichungen v.d.Kurve		
					oberhalb	unterhalb	auf
8,1 (CN)	23	0,1	0,022	13	9	8	6
8,2 (CO)	32	0,056	0,022	21	12	18	2

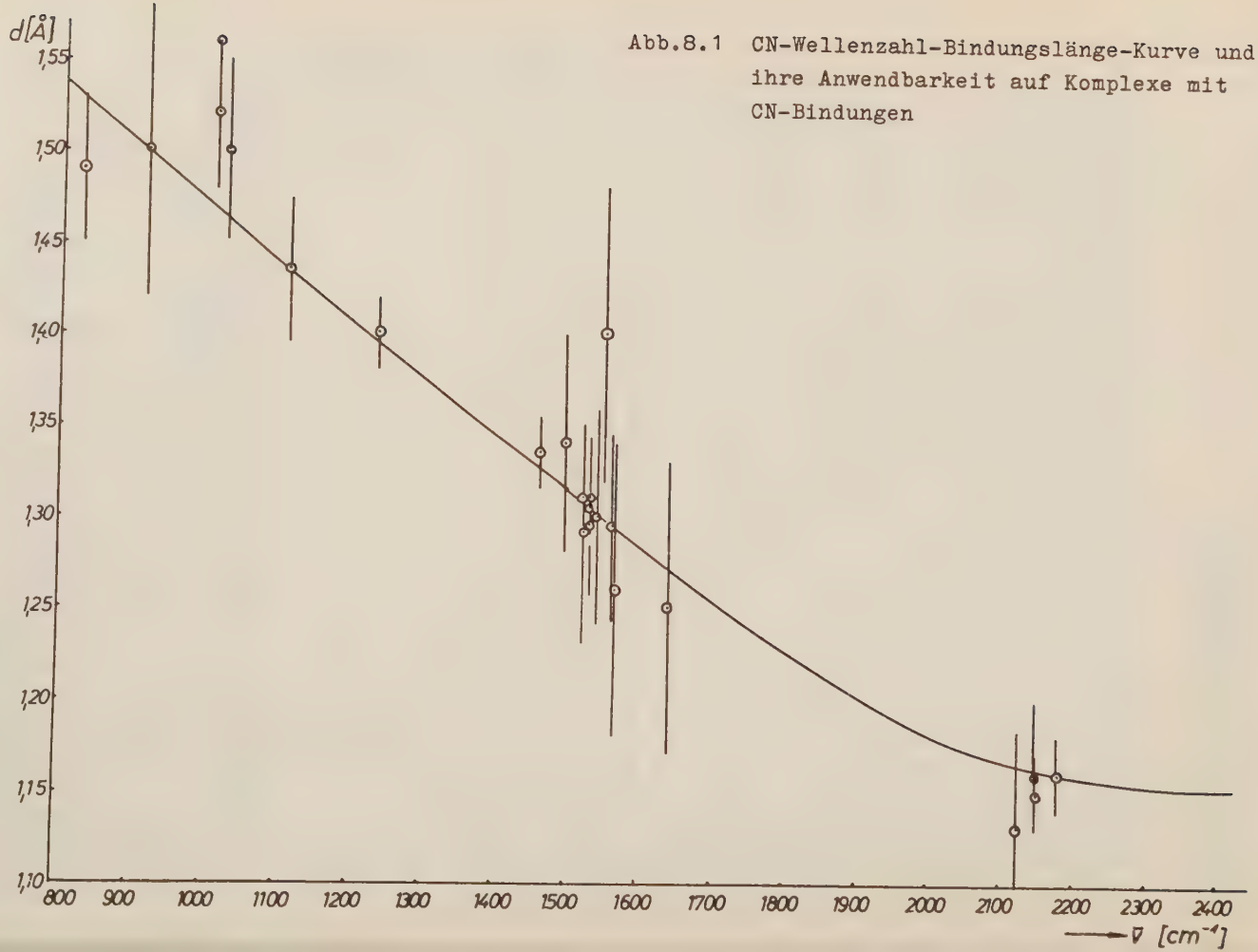
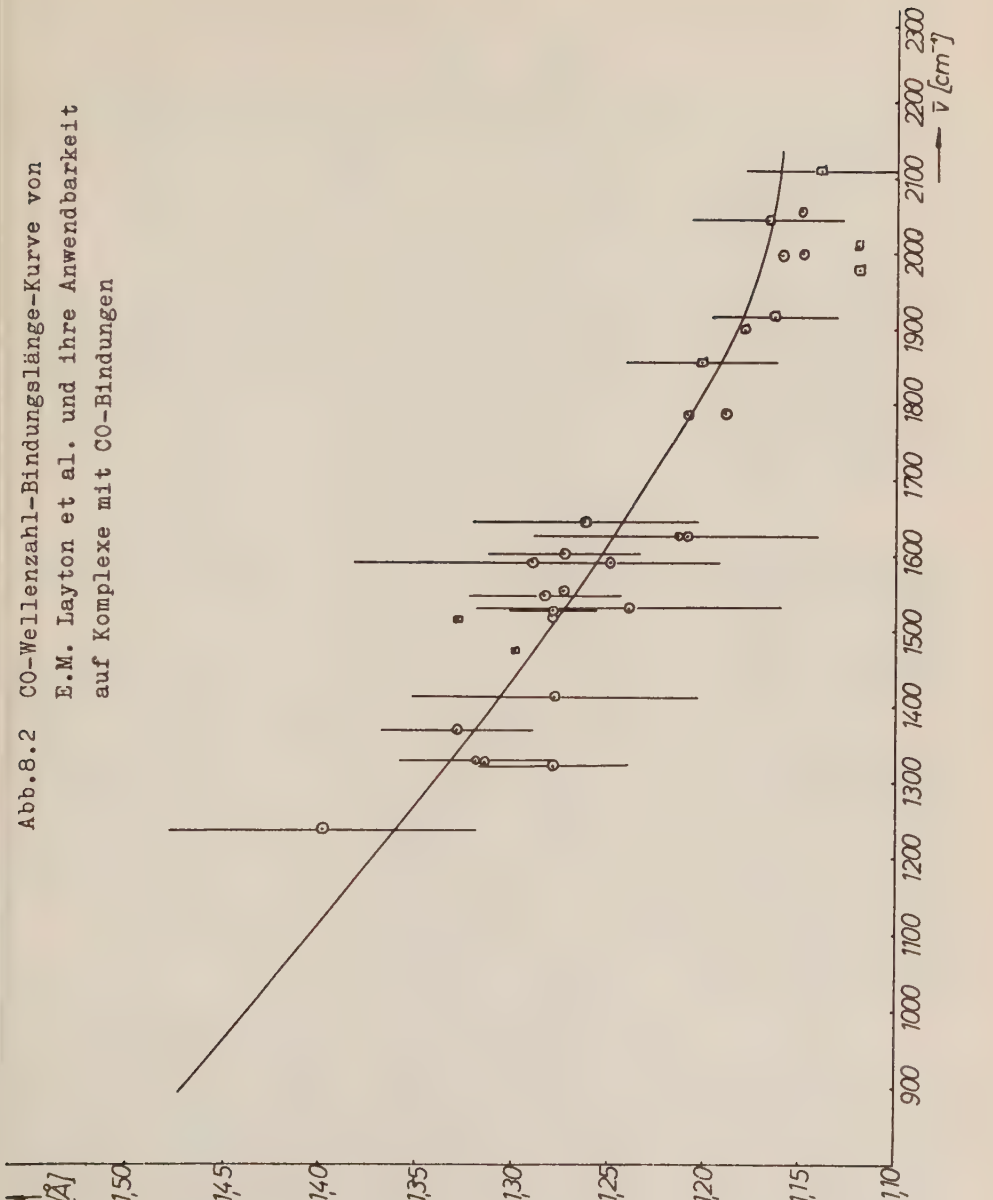


Abb.8.1 CN-Wellenzahl-Bindungslänge-Kurve und ihre Anwendbarkeit auf Komplexe mit CN-Bindungen

Abb.8.2 CO-Wellenzahl-Bindungslänge-Kurve von E.M. Layton et al. und ihre Anwendbarkeit auf Komplexe mit CO-Bindungen



Tab.8.2 CN-Bindungslängen und Wellenzahlen bei Chelaten

Verbindung	d CN [Å]	$\sigma \cdot 10^3$	Lit.	Meth.	$\tilde{\nu}$CN [cm^{-1}]	Lit.
$[Ni(en)_2](NO_3)_2$	1,500	25	a	2D	1025	
Bis-(1-aminocyclo-pentancarboxylato)-Cu(II)	1,49	20	b	3D	825	
Ni-ß-Alanin·2 H_2O	1,500	40	c	2D	915	
$K_2[Cu(NHCONHCONH)_2]$ ·$4H_2O$ (Biuret)	1,335 1,40	10 10	d	3D	1460 1235	
Bis-(salicylald-iminato)-Ni(II)	1,291	30	g	3D	1522	
Bis-(N-methylsalicyl-aldiminato)-Cu(II)	1,305 1,521	20 20	f	3D	1533 1010	
	1,31 1,47	50 50	h	2D		
Bis-(N-methylsalicyl-aldiminato)-Ni(II)	1,30 1,56	30 30	i	2D	1538 1010	
Bis-(N-äthylsalicyl-aldiminato)-Pd(II)	1,31 1,59	30 30	j	2D	1530	
N,N'-Disalicylidendi-aminato-Cu(II)(=CuSAD)	1,31 1,25	40 40	l	2D	1640 1526	o
	1,55	40				
N,N'-Äthylenbis-(acetylacetoniminato)-Cu(II)	1,295 1,435	20 20	n	3D	1530 1515 1113	m
Bis-(acetylacetonato-mono-o-hydroxyanil)-Cu(II)	1,34 1,43	30 30	p	3D	1495	
Bis-(salicylaldoximato) Ni(II)	1,40	40	q	2D	1550	
Ni-Dimethylglyoxim	1,20 1,25	30 30	r	2D		
	1,29 1,30	28 28	s	3D	1560	
Cu-Dimethylglyoxim	1,26	40	t	3D	1565	
KCN	1,16	10	u	N	2182	u
$K[Cu(CN)_2]$	1,132	26	v	3D	2125	w
$K_3[Co(CN)_6]$	1,15	10	x		2150	y
$Na_2[Fe(II)(CN)_5NO]$	1,16	20	z		2152	k

Tab.8.3 CO-Bindungslängen und Wellenzahlen bei Chelaten

Verbindung	d CO [Å]	$\sigma \cdot 10^3$	Lit.	Meth.	$\tilde{\nu}$CO [cm^{-1}]	Lit.
Cu(II)-acetat·H_2O	1,33		aa	2D	as:1599 s:1430 m:1515	bb
Ni(II)-acetat·$4H_2O$	1,29 1,31		cc	2D	as:1530 s:1418 m:1474	dd
Na-formiat	1,27		ee	2D	1366	ff
Bis-(1-aminocyclo-pentancarboxylato)-Cu(II)	1,21 1,33	20 20	gg	3D	1625 1370	
Ni-ß-Alanin·$2H_2O$	1,215 1,279	38 38	hh	2D	as:1607 s:1413	11,1
Cu-tropolonat	1,25 1,34		ii	2D	1592	
Be-acetylacetonat = $Be(acac)_2$	1,22 1,24 1,22 1,28 m:1,24	40	kk	2D	1530	11,2
$Fe(III)(acac)_3$	1,28	12	mm	2D	1526	11,2
$Co(II)(acac)_2 \cdot 2H_2O$	1,28 1,27	20 20	nn	2D	1601	11,2
$Cu(II)(acac)_2$	1,25 1,30		oo	2D	1554	11,2
$Cr(III)(acac)_3$	1,28		pp		1524	11,2
$Zn(acac)_2 \cdot H_2O$	1,270 1,301 1,290 1,303 m:1,291	48	qq	3D	1529	11,2
$VO(acac)_2$	1,285	20	rr	3D	1548	11,3
Bis-salicylaldehydato-Ni(II)·$2H_2O$	1,224 1,305	30 30	ss	2D	1644	tt
Bis-salicylaldiminato-Ni(II)	1,316	20	uu	3D	1328	
Bis-(N-methylsalicyl-aldiminato)-Cu(II)	1,320	20	vv	3D	1329	
Bis-(N-methylsalicyl-aldiminato)-Ni(II)	1,28	20	ww	3D	1323	
Bis-salicylaldoximato-Ni(II)	1,40	40	xx	2D	1290	

Tab.8.3 Fortsetzung

Verbindung	d CO [Å]	$\sigma \cdot 10^3$	Lit.	Meth.	$\bar{\nu}$CO [cm^{-1}]	Lit.
$Fe(CO)_5$	1,11 1,15 1,10 m: 1,12		yy	3D	2028 1994	11,4
$[Fe(CO)_4]^{2-}$	1,19		zz		R: 1788	11,4
$[Co(CO)_4]^-$	1,18		zz		R: 1918 1883	11,4
$Ni(CO)_4$	1,15		zz		2057	11,4
$Cr(CO)_6$	1,16		zz		2000	11,4
$Mo(CO)_6$	1,15		zz		2000	11,4
$Co_2(CO)_8$	1,164 1,173 1,168 m: 1,168	22 18 18	aaa	3D	2070 2043 2025 m: 2046	bbb
	1,207 1,200	19 18			1858	
Bis-(cyclopenta-dienyl-Mo-tricarbonyl)	1,162 1,157 1,175 m: 1,165	17 17 17	ccc	3D	1916	ddd
Tetracarbonylacrylo-nitril-Fe	1,16 1,15 1,13 1,11 1,14	20 20 20 20	eee	3D	2110	eee
Dicyclopenta-dienyl-Fe-tetra-carbonyl	1,12		fff		2005 1958 m: 1982	ggg
	1,21				1786	

Literatur zu Tabelle 8.2:

a) L.N. Swink, M. Atoji, Acta Cryst. 13, 639 (1960)
b) G.A. Barclay, F.S. Stephens, J. Chem. Soc. 1963, 651
c) P. Jose, L.M. Pont, A.E. Biswas, Acta Cryst. 17, 24 (1964)
d) H.C. Freeman, J. Smith, J. Taylor, Nature 184, 707 (1959)
e) K. Aida, Y. Musya, S. Kinumaki, Inorg. Chem. 2,1268 (1963)
f) E.C. Lingafelter, G.L. Simmons, B. Morosin, C. Scheringer, C. Freiberg, Acta Cryst. 14, 1222 (1961)
g) J.M. Stewart, E.C. Lingafelter, Acta Cryst. 12, 842 (1959)

h) B. Meuthen, M.v. Stackelberg, Z. anorg. allg. Chem. 305, 279 (1960)
i) E. Frasson, C. Panattoni, L. Sacconi, J. Phys. Chem. 63, 1908 (1959) [(1964)
j) E. Frasson, C. Panattoni, L. Sacconi, Acta Cryst. 17, 85
k) K. Nakamoto: "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley & Sons, New York, 1963, S. 166
l) D. Hall, T.N. Waters, J. Chem. Soc. (London) 1960,2644
m) K. Ueno, A.E. Martell, J. Phys. Chem. 59, 998 (1955)
n) D. Hall, A.D. Rae, T.N. Waters, J. Chem. Soc. (London) 1963,5897
o) K. Ueno, A.E. Martell, J. Phys. Chem. 60, 1270 (1956)
p) C.A. Barclay, C.M. Harvis, B.F. Hoskins, E. Kokot, Proc. Chem. Soc. (London)1961,264
q) L.L. Merritt,Jr., C. Guare, A.E. Lessor,Jr., Acta Cryst.9, 253 (1956)
r) L.E. Godycki, R.E. Rundle, Acta Cryst. 6, 487 (1953)
s) D.E. Williams, G. Wohlauer, R.E. Rundle, J. Amer. chem. Soc. 81,755, (1959)
t) E. Frasson, R. Bardi, S. Bezzi, Acta Cryst. 12, 201 (1959)
u) N. Elliot, J. Hastings, Acta Cryst. 14, 1018 (1961)
v) D.T. Cromer, J. Phys. Chem. 61, 1388 (1957)
w) R.A. Penneman, L.H. Jones, J. Chem. Phys. 24, 293 (1956)
x) N.A. Curry, W.A. Runciman, Acta Cryst. 12, 674 (1959)
y) L.H. Jones, J. Chem. Phys. 36, 1400 (1962)
z) P.T. Monoharan, W.C. Hamilton, Inorg. Chem. 2,1043 (1963)

Literatur zu Tabelle 8.3:

aa) J.N. van Niekerk, F.R.L. Schoening, Acta Cryst. 6, 227
bb) B.R. Lankshmannan, J.Ind.Inst.Sci.38,217 (1956) [(1953)
cc) J.N. van Niekerk, F.R.L. Schoening, Acta Cryst. 6, 609, (1953)
dd) K. Nakamoto, J. Fujita, S. Tanaka, M. Kobajashi, J. Amer. chem. Soc.79,4904 (1957)
ee) W.H. Zachariasen, J. Amer. chem. Soc.62,1011 (1940)
ff) K. Itoh, H.J. Bernstein, Canad. J. Chem. 34, 170 (1956)
gg) G.A. Barclay, F.S. Stephens, J. Chem. Soc. (London) 1963, 2027

hh) P. Jose, L.M. Pont, A.B. Biswas, Acta Cryst. 17,24 (1964)
ii) J.M. Robertson, J. Chem. Soc. (London) 1951,1222
jj) B.E. Bryant, J.C. Pariand, W. Concrel, J. Org. Chem. 19, 1889 (1954)
kk) V. Amirthalingam, V.M. Padmanabhan, J. Shakar, Acta Cryst. 13, 201 (1960)
ll) K. Nakamoto:"Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley & Sons, New York, 1963 1) S.204, 2) S.217, 3) S.222, 4) S.177
mm) R.B. Roof, Acta Cryst. 9, 781 (1956)
nn) G.J. Bullen, Acta Cryst. 12, 703 (1959)
oo) E.A. Shugam C. A. 46, 3894 d (1952); Doklady Akad. Nauk SSR 81, 853 (1951)
pp) in B. Morosin, J.R. Brothorde, Acta Cryst. 17, 705 (1964)
qq) H. Montgomery, E.C. Lingafelter, Acta Cryst.16,748 (1963)
rr) R.P. Dodge, D.H. Templeton, A. Zalkin, J. Chem. Phys.38 55 (1961)
ss) J.M. Stewart, E.C. Lingafelter, J.D. Breazeale, Acta Cryst. 14, 888 (1961)
tt) L.J. Bellamy, R.F. Brauch, J. Chem. Soc. (London) 1954, 4487
uu) J.M. Stewart, E.C. Lingafelter, Acta Cryst.12, 842(1959)
vv) E.C. Lingafelter, G.L. Simmons, B. Morosin, C.Scheringer, C. Freiberg, Acta Cryst. 14, 1222 (1961)
ww) E. Frasson, C. Panattoni, L. Sacconi, J. Phys. Chem.63, 1908 (1959)
xx) L.L. Merritt,Jr., C. Guare, A.E. Lessor,Jr., Acta Cryst. 9, 253 (1956)
yy) J. Donohue, A. Caron, Acta Cryst. 17, 663 (1964)
zz) L. Jensovsky Z. f. Chem. 3, 453 (1963)
aaa) G.G. Sumer, H.P. Klug, L.E. Alexander, Acta Cryst. 17, 732 (1964)
bbb) R.A. Friedel, I.Wender, S.L. Shufler, H.W. Sternberg, J. Amer. chem. Soc.77,3951 (1955)
ccc) F.C. Wilson, D.P. Shoemaker, J. Chem. Phys.27,809 (1957)
ddd) F.A. Cotton, A.D. Liehr, G. Wilkinsen, J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 165 (1955)

eee) A.R. Luxmore, M.R. Truter, Proc. Chem. Soc.(London) 1961, 466
fff) O.S. Mills Acta Cryst. 11, 620 (1958)
ggg) T.S. Piper, F.A. Cotton, G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 175 (1955)

Wie aus der statistischen Analyse (Tab.8.1) der CN- und CO-Wellenzahl-Bindungslängen-Beziehung hervorgeht, gilt jeweils dieselbe Beziehung für Chelate bzw. Komplexe und für die metallfreien Liganden. Solange keine wesentlich genaueren Abstandsmessungen bei Komplexen möglich sind, können die in Kapitel 6 und 7 an metallfreien Verbindungen erhaltenen Beziehungen auch auf Chelate übertragen werden.

9. Anwendung der Wellenzahl-Bindungsordnung-Beziehungen bei Chelaten

Wenn bei Übergangsmetallchelaten mit einer oder zwei konjugierten CN-Doppelbindungen im Chelatring das Zentralion an den Stickstoff koordinativ gebunden ist, tritt jeweils eine Verschiebung der C=N-Valenzschwingung nach kleineren Wellenzahlen auf. Dies wurde auf eine Erniedrigung der Bindungsordnung infolge cyclischer Delokalisation im Chelatring unter Einschluß des Metallions zurückgeführt [1]. Von K.Hock[15] wurde als Bindungsgrad n das Verhältnis der Kraftkonstanten der CN-Bindung mit der Ordnung n und der reinen CN-Doppelbindungskraftkonstante definiert. Unter der Voraussetzung, daß die Kraftkonstante der reinen CN-Einfachbindung gleich der Hälfte der Kraftkonstanten der CN-Doppelbindung ist ($k_{C-N} = \frac{1}{2} k_{C=N}$), und daß die reduzierten Massen des Chelates und des Liganden in Bezug auf die C=N-Gruppenschwingung gleich groß sind, erhielt er unter Anwendung der Beziehung 7.1 die Formel 9.1 als Bestimmungsgleichung für den Bindungsgrad n.

$$n = \frac{2\bar{\nu}^2_{\text{C-N n-fach}}}{\bar{\nu}^2_{\text{C=N}}} \qquad (9.1)$$

Die in Abbildung 7.1 (S.99) abgeleitete Kurve stellt einen empirischen Zusammenhang zwischen der MO π-Bindungsordnung und der IR-Absorptionsfrequenz der CN-Schwingung dar, der auch, wie in Kapitel 7 gezeigt wurde, auf Chelate angewandt werden kann. Durch Anwendung der Kurven 7.1 und 7.2 erhält man MO $\bar{\pi}$-Bindungsordnungen, die direkt mit theoretischen MO-Berechnungen oder Bindungsordnungswerten anderer heteroaromatischer Systeme (wie z.B. Pyridin) verglichen werden können. Außerdem haben diese Werte gegenüber dem relativen Bindungsgrad n den Vorteil, daß sie nicht von der Voraussetzung $k_{C-N} = \frac{1}{2} k_{C=N}$ abhängen. Beide Werte enthalten noch die Voraussetzung, daß die Verschiebung nicht, oder nur in einem geringen Maße, durch Masseneffekte beeinflußbar ist.

Die Wellenzahlen der C=N- und C-O-Valenzschwingungen von Chelaten und die daraus abgeleiteten Werte für den Bindungsgrad n sowie die MO π-Bindungsordnungen p sind in den Tabellen 9.1 und 9.2 zusammengestellt.

Tab.9.1 Lage der C=N-Valenzschwingung in Chelaten der α-Diiminstruktur und der daraus nach Formel 9.1 abgeleitete relative Bindungsgrad n sowie die MO π-Bindungsordnung nach Kurve 7.1

Verbindung	$\tilde{\nu}$C=N [cm^{-1}]	Lit.	n	p
1) Glyoxal-N-methylimin = GMI	(1650)*			
$[Fe(II)(GMI)_3]J_2$	1535	15,34c	1,73	0,688
2) 2,2'-bis-Δ^1-Dipiperideyl = DPD	1645 1660	15	1,90**	0,910
$[Fe(II)(DPD)_3]J_2$	1524	15	1,71	0,663
3) Diacetyldioxim	1645	116		0,890
Ni-Diacetyldioxim	1560		1,80	0,735
Cu-Diacetyldioxim	1565	117	1,81	0,740
Pd-Diacetyldioxim	1550		1,77	0,713
4) Glyoxalbis-2-hydroxyanil = GBHA				
Na-GBHA	1635	1		0,875
Cu-GBHA	1535	1	1,76	0,688
Ni-GBHA	1540	1	1,77	0,700
5) Pyridinaldehydmethylimin = PAM	1634	118		0,874
$[Fe(II)(PAM)_3]J_2$	1558	118	1,81	0,725
Pyridin	(1495)		1,56**	0,614

*) geschätzt

**) bezogen auf 1695 cm^{-1} als Valenzschwingung einer reinen CN-Doppelbindung

Tab.9.2 Wellenzahlen der C=N- und C-O-Valenzschwingungen und MO π-Bindungsordnungen von Salicylaldehydiminen

Verbindung	$\bar{\nu}$ C=N [cm^{-1}]	p C=N*	$\bar{\nu}$ C-O [cm^{-1}]	p C-O**
1) Salicylaldehydmethylimin = SAM	1635	0,875	1276	0,249
Cu-SAM	1533	0,682	1350 1329	0,320
Ni-SAM	1532	0,681	1348 1323	0,310
2) Salicylaldehydanil = SAA	1618	0,838	1282	0,250
Cu-SAA	1525	0,670	1326	0,300
3) Salicylaldehydimin = SAI				
Cu-SAI	1520	0,663	1336	0,313
Ni-SAI	1527	0,673	1328	0,305
Zn-SAI	1530	0,675	1328	0,305
Benzalanilin	1625	0,857		

*) nach Abbildung 7.1 **) nach Abbildung 7.2

Aus Tabelle 9.1 ist ersichtlich, daß die π-Bindungsordnung nach der Bindungsordnung-Wellenzahlbeziehung der Abb.7.1 bei Tri-(2,2'-bis-Δ^1-Dipiperideyl)-eisen(II)-jodid mit 0,663 den Wert des Pyridin (0,614 bzw. 0,656) nahezu erreicht. Auch die anderen Werte zeigen die starke Erniedrigung der Bindungsordnung beim Übergang vom Liganden zum Chelat. Diese Werte legen es nahe, von einem"quasiaromatischen Charakter" im Chelatring zu sprechen. Bei der Interpretation der erhaltenen Bindungsordnungswerte ist jedoch noch aus zwei Gründen Vorsicht geboten:

1. Der Masseneffekt des koordinierten Atoms bewirkt eine gleichsinnige Verschiebung; diese beträgt jedoch nach einer abschätzenden Berechnung von J. Charette und P. Teysié [119] bei Acetylacetonatkomplexen höchstens 20 cm^{-1}.

2. Die π-Bindungsordnung nach den Kurven 7.1 und 7.2 kann noch eine Änderung der σ-Bindungsordnung enthalten. Bei der Quarternisierung eines neutralen Stickstoffatoms einer CN-Bindung tritt jeweils eine beachtliche Vergrößerung des Bindungsabstandes der CN-Bindung auf, wie aus Tab.5.2, S. 82, ersichtlich ist. Die mittlere Bindungslänge aliphatischer Amine wird z.B. bei Quarternisierung von 1,470 Å auf 1,504 Å vergrößert, während die C_{sp^2}-N_{sp^2}-Bindung beim Übergang von Anilinen zu aromatischen Nitroverbindungen von 1,425 Å auf 1,474 Å verlängert wird.

Die CN-Bindungsverlängerung bei der Quarternisierung ist sehr überraschend, da vom elektrostatischen Gesichtspunkt aus eine Kontraktion der Elektronenhülle infolge der positiven Ladung und damit eine Bindungsverkürzung zu erwarten wäre. Dies wird z.B. beim Übergang vom neutralen Atom zum Kation beobachtet, während beim Übergang zum Anion der Radius vergrößert wird.

Beim Übergang vom Alkohol zum Alkoholat tritt nun ebenfalls entgegen der Erwartung eine geringe Bindungsverkürzung ein (Methanol [120]: 1,428 Å → K-methylat [121]: 1,40 Å, Li-methylat [121]: 1,42 Å).

Die Lage der CN-Doppelbindungsschwingung wird jedoch durch eine einfache Salzbildung nur wenig nach kleineren Wellenzahlen verschoben. S. Hünig und L. Geldern [122] beobachteten beim 2-Phenyl-Δ^2-oxazolin (ω C=N = 1647 cm^{-1}) eine Verschiebung der C=N-Valenzschwingung beim Übergang zum 2-Phenyl-Δ^2-oxazoliniumperchlorat (ω $C=N^+H$ = 1639 cm^{-1}) um nur 8 cm^{-1}. Von der bei Chelaten beobachteten durchschnittlichen langwelligen Verschiebung um 100 cm^{-1} entfallen höchstens 20 cm^{-1} auf einen Masseneffekt und 10 cm^{-1} auf die Hybridisierungsänderung bei der Salzbildung. Mehr als 2/3 der beobachteten Verschiebung sind also mit Sicherheit einer Änderung der π-Bindungsordnung und damit einem Delokalisationseffekt zuzuschreiben.

In Tabelle 9.2 sind Chelate aufgeführt, die im Chelatring außer der CN-Doppelbindung eine CO-Bindung enthalten. Während die CN-Bindungsordnung um maximal 22 % erniedrigt wird, erhöht sich die CO-Bindungsordnung um höchstens 28 %. Da beide Werte noch einen geringfügigen Masseneffektanteil enthalten können, der aber beide Bindungsordnungen erniedrigt, wird also insgesamt die CO-Bindungsordnung stärker erhöht als die C=N-Bindungsordnung erniedrigt. Dies ist in Einklang mit der Erfahrung, daß ein Konjugationseffekt sich stärker auf eine Abstandsverkürzung der Einfachbindung als auf eine Verlängerung der Mehrfachbindung auswirkt.

Somit konnte gezeigt werden, daß in konjugierten, ungesättigten Chelatringen vom Typ der Salicylaldehydimine eine Erniedrigung der C=N-Bindungsordnung und eine Erhöhung der C-O-Bindungsordnung eintritt. Auch diese Chelate sind, wie ihre Stabilität gegenüber katalytischer Hydrierung anzeigt, in die Reihe der Chelate mit "quasiaromatischem Charakter", d.h. mit cyclischer Elektronendelokalisation im Chelatring einzureihen.

Der Wert der MO π-Bindungsordnung nach den Kurven 7.1 und 7.2 stellt einen Grenzwert der durch Konjugationswechselwirkung möglichen Elektronendelokalisation im ungesättigten Chelatring dar. Er enthält noch einen nur schätzungsweise erfaßbaren kleinen Beitrag der Veränderung der σ-Bindungsordnung infolge Hybridisierungsänderung bei der Salzbildung und einen Beitrag wegen der Massenänderung bei der Komplexbildung.

C. Experimenteller Teil

1. Darstellung und Komplexbildung der Verbindungen mit variierter Glyoxalbis-2-hydroxyanilstruktur

1.1. Cyclohexandion-1,2-bisbenzoxazolinyl (IIId)

1.11. Darstellung

1,09 g (10 mMol) o-Aminophenol werden unter Stickstoff in 50 ml siedendem Methanol gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 0,51 g (5 mMol) Cyclohexandion-1,2 (dargestellt nach C.C. Hach, C.V. Banks und H. Diehl [123], Fp.229-300°) in 20 ml Methanol versetzt. Nach drei Stunden Kochen am Rückfluß wird die abgekühlte Lösung am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft und das graubraune Kristallpulver zweimal aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute: 910 mg (61 % d. Th.) farbloser Kristallnadeln vom Fp. 239-240°C.

$C_{18}H_{18}N_2O_2$ (294,34)

	C	H	N	O
gef.	73,33	6,57	9,22	11,05
ber.	73,45	6,16	9,52	10,87

1.12. Versuch der Komplexbildung

300 mg IIId werden in 200 ml Methanol in der Hitze gelöst, 2 ml 1n methanolischer Natronlauge zugegeben, tropfenweise mit einer Lösung von 200 mg Kupferacetatmonohydrat in 50 ml Methanol versetzt und zwei Stunden unter Rühren am Rückfluß gekocht. Es tritt keine Niederschlagsbildung oder Hydroxidfällung auf, aber die Lösung färbt sich dunkelgrün. Durch Einengen der Lösung auf 1/4 konnten 150 mg eines graugrünen Pulvers erhalten werden. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol wird der Niederschlag bei Zimmertemperatur 24 Stunden i.V. bei 12 Torr über Phosphorpentoxid getrocknet. IR-Spektrum und Analyse zeigen einen Additionskomplex des Kupferacetats an. $\left[Cu(IIId)(H_2O)_2\right](CH_3COO)_2$

$C_{22}H_{28}N_2O_8Cu$ (512,02)

	C	H	N	Cu*
gef.	50,82	5,14	5,42	18,9
ber.	51,61	5,51	5,47	12,41

*) Bei den Komplexanalysen wurde der Metallgehalt nur aus dem Verbrennungsrückstand bestimmt.

1.2. 2-Phenyl-2,2'-bisbenzoxazolinyl (IIIe)

1.21. Darstellung

Unter Stickstoff werden 2,18 g (20 mMol) o-Aminophenol in 50 ml siedendem Methanol gelöst, mit einer Lösung von 1,52 g (10 mMol) Phenylglyoxalhydrat (Schuchardt) in 30 ml Methanol versetzt und drei Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausbeute: 2,4 g (70 % d. Th.) farbloser Kristalle vom Fp. 155-157°C.

$C_{20}H_{16}N_2O_2$ (316,34)

	C	H	N	O
gef.	76,31	5,25	8,57	10,12
ber.	75,93	5,10	8,86	10,12

1.22. Komplexbildung

480 mg IIIe werden in 20 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung von 300 mg Kupferacetatmonohydrat in 150 ml Methanol 6 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen und Filtrieren der tiefblauen Lösung werden 414 mg blauschwarzer Kristalle erhalten, die 24 Stunden über Phosphorpentoxid bei Zimmertemperatur i.V. bei 12 Torr getrocknet werden. Ausbeute: 72 % d. Th. Im Gegensatz zum Kupferkomplex des GBHA, der als Dihydrat erhalten wird und nicht entwässert werden kann [1], kristallisiert der Kupferkomplex des Phenylglyoxalbis-2-hydroxyanil wasserfrei.

$C_{20}H_{14}N_2O_2Cu$ (377,92)

	C	H	N	Cu
gef.	63,29	3,71	7,84	17,20
ber.	63,54	3,73	7,41	16,81

1.3. Darstellung von 2-Methyl-2,2'-bisbenzoxazolinyl (IIIc)

Die Verbindung war von I. Murase [16] in wässrigem Medium erhalten worden, wurde hier aber in Methanol wie folgt dargestellt: Unter Stickstoff werden 2,18 g (20 mMol) o-Aminophenol in 40 ml Methanol gelöst und mit 2 ml 35 %iger Methylglyoxallösung (Fluka) zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert und aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausbeute: 1,82 g (71 % d. Th.) farbloser Kristalle vom Fp. 222-223°C (Lit. [16] 220°C).

$C_{15}H_{14}N_2O_2$ (254,27)

	C	H	N	O
gef.	70,40	5,62	11,30	12,73
ber.	70,85	5,55	11,02	12,58

1.4. Darstellung von 2-Hydroxy-2,3-diphenylbenzoxazin-1,4 (IVb)

Unter Stickstoff werden 2,18 g (20 mMol) o-Aminophenol in 40 ml siedendem Methanol gelöst und mit einer Lösung von 2,10 g (10 mMol) Benzil in 50 ml Methanol vier Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen der gelbbraunen Lösung wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft und der Rückstand zweimal aus 80 %igem wässrigem Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 1,92 g (64 % d. Th.) blaß gelblicher Kristallnadeln vom Fp. 143-145°C.

$C_{20}H_{15}NO_2$ (301,33)

	C	H	N	O
gef.	79,16	4,88	4,96	11,08
ber.	79,71	5,14	4,65	10,62

Obwohl die Reaktionspartner im Verhältnis 2:1 eingesetzt wurden, konnte nur das 1:1-Kondensationsprodukt erhalten werden.

1.5. Cyclopentandion-1,2-mono-o-hydroxyanil (V)

1.51. Darstellung

Unter Stickstoff werden 2,76 g (25 mMol) o-Aminophenol in 50 ml siedendem Methanol gelöst und nach Zugabe einer Lösung von 1,25 g (12,5 mMol) Cyclopentandion-1,2 (dargestellt nach R.M. Acheson [124]) zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Bei langsamem Abkühlen bilden sich lange, braunviolette Kristallnadeln. Aus der Mutterlauge kann durch Füllen mit Wasser eine zweite Fraktion erhalten werden. Rohausbeute: 2,15 g (92 % d. Th.); dreimaliges Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle ergibt blaßviolette Kristalle vom Fp. 166°C.

$C_{11}H_{11}NO_2$ (189,21)

	C	H	N	O
gef.	69,69	5,96	7,45	16,94
ber.	69,77	5,86	7,40	16,91

1.52. Versuche, das Di-o-hydroxyanil des Cyclopentandion-1,2 darzustellen

1.521. durch Reaktion des Monoanil V mit o-Aminophenol

Obwohl bei der Darstellung von V die Reaktionspartner bereits im molekularen Verhältnis 2:1 vorlagen, erwies sich das Reaktionsprodukt als die 1:1-Verbindung. Auch vom isolierten 1:1-Produkt ausgehend, konnte die zweite Carbonylgruppe nicht zur Reaktion gebracht werden.

436 mg (4 mMol) o-Aminophenol, unter Stickstoff in 20 ml siedendem Methanol gelöst, werden mit einer Lösung von 757 mg (4 mMol) V in 30 ml Methanol sechs Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen und Einengen werden 280 mg bräunlicher Kristalle isoliert, die nach Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum mit V identisch sind.

1.522. durch Reaktion von 2 Molen o-Aminophenol mit 1 Mol Cyclopentandion-1,2 in Wasser

In 1 l sauerstofffreiem, destilliertem Wasser werden 1,09 g (10 mMol) o-Aminophenol gelöst und mit 490 mg (5 mMol) in 10 ml destilliertem Wasser gelöstem Cyclopentandion-1,2 versetzt. Nach 4-tägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur haben sich 600 mg (64 % d. Th.) hellbrauner Kristalle abgeschieden, die nach dem Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum wieder das 1:1-Kondensationsprodukt V darstellen.

1.53. Komplexbildung von Cyclopentandion-1,2-mono-o-hydroxyanil (V)

Eine Lösung von 200 mg V in 50 ml Methanol wird mit einer Lösung von 300 mg Nickelacetattetrahydrat in 30 ml Methanol zwei Stunden am Rückfluß gekocht, wobei eine Braunfärbung der Lösung eintritt. Nach Einengen der Lösung auf die Hälfte werden 100 mg eines braunen Pulvers erhalten, das zur Analyse nach Umkristallisation aus Methanol/Wasser 24 Stunden bei Zimmertemperatur i.V. bei 12 Torr über Phosphorpentoxid getrocknet wird.

$C_{28}H_{27}N_3O_5Ni$ (528,24) = $Ni(C_{11}H_{10}NO_2)_2(C_6H_7NO)$

	C	H	N	Ni
gef.	63,07	5,18	8,09	9,04
ber.	63,69	5,15	7,95	11,11

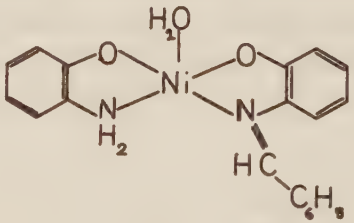
Unter dem Einfluß des Metallions wird das o-Hydroxyanil teilweise hydrolysiert und man erhält einen mit o-Aminophenol gemischten Komplex, über dessen Struktur keine Aussage gemacht werden kann. Bei der Komplexbildung des Benzal-o-aminophenol tritt ebenfalls sehr leicht Hydrolyse ein und man erhält gemischte o-Aminophenol- und Schiffsche Basen-Komplexe.

1.54. Komplexbildung von Benzal-o-aminophenol

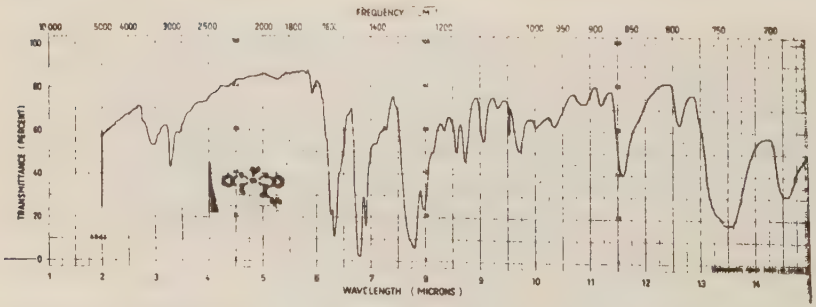
1.541. Nickelkomplex

Unter Stickstoff werden 985 mg (5 mMol) Benzal-o-aminophenol (dargestellt nach A. Pictet und H.J. Ankersmith [125]), Fp. 90-91°C) in der Kälte in 50 ml n/10 methanolischer Natronlauge gelöst und sehr rasch mit einer Lösung von 625 mg Nickelacetat-tetrahydrat in 10 ml Methanol versetzt. Die Lösung färbt sich dunkelbraunrot, aber es tritt keine Fällung ein. Nach 5 Minuten Erwärmen auf 60°C wird durch Zugabe von 50 ml destilliertem Wasser ein gelboranger, flockiger Niederschlag erhalten. Nach Abfiltrieren und 2-tägigem Trocknen im Wasserstrahlvakuum über Phosphorpentoxid werden die 810 mg der orangen Verbindung in einem Soxhletextraktor mit 50 ml Benzol 24 Stunden lang extrahiert, wobei nach Abziehen des Lösungsmittels 360 mg des orangeroten Komplexes vom Fp. 300°C erhalten werden.

$C_{19}H_{18}N_2O_3Ni$ (381,06)



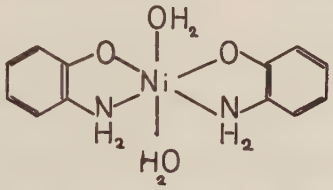
	C	H	N	Ni
gef.	60,84	4,70	6,82	15,9
ber.	59,89	4,76	7,35	15,40



Im IR-Spektrum ist am Vorhandensein der Aromatenmonosubstitutionsbande bei 685 cm^{-1} zu erkennen, daß noch unhydrolysiertes Benzal-o-aminophenol komplexgebunden vorhanden ist.

1.542.
Wird bei einem mengenmäßig gleichen Ansatz wie bei 1.541. die Lösung statt nur 5 Minuten zwei Stunden am Rückfluß gekocht, erhält man einen gelbgrünen Niederschlag, der nach Abfiltrieren 24 Stunden über Phosphorpentoxid im Wasserstrahlvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 690 mg (70 % d. Th.)

$C_{12}H_{16}N_2O_4Ni$ (310,97)

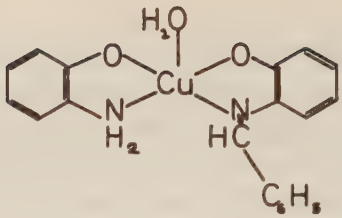


	C	H	N	Ni
gef.	46,11	5,01	8,75	16,18
ber.	46,3	5,15	9,0	18,9

Durch die erhöhte Reaktionszeit tritt Totalhydrolyse auf, und es entsteht der schwer lösliche Nickelkomplex des o-Aminophenol, was neben der Analyse auch durch die Übereinstimmung der IR-Spektren mit einem Vergleichspräparat bewiesen wird (Darstellung S.

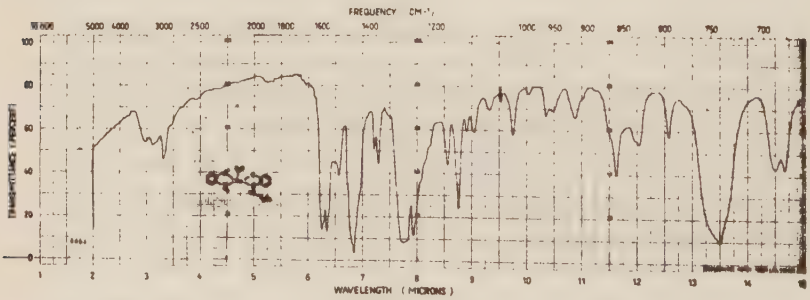
1.543. Umsetzung von Benzal-o-aminophenol mit Kupferacetat
1,18 g (6 mMol) Benzal-o-aminophenol werden in der Kälte unter Stickstoff in 60 ml n/10 methanolischer Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 1,0 g Kupferacetatmonohydrat (Überschuß) in 60 ml 60 %igem wässrigem Methanol versetzt. Nach 15 Minuten Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird die moosgrüne Lösung in 200 ml destilliertes Wasser gegossen, wodurch eine olivgrüne Fällung erhalten wird. Um eventuell mitgefällten Komplexbildner zu entfernen, wird der abfiltrierte Niederschlag mit 100 ml Petroläther gewaschen, danach in 200 ml Benzol suspendiert und 24 Stunden geschüttelt. Nach Abfiltrieren und Eindampfen der Benzollösung werden 416 mg (36 % d. Th.) dunkelgrüner Kristalle erhalten, die zur Analyse 24 Stunden im Wasserstrahlvakuum über Phosphorpentoxid bei Zimmertemperatur getrocknet werden.

$C_{19}H_{18}N_2O_3Cu$ (385,94)



	C	H	N	Cu
gef.	59,46	4,20	6,95	20,45
ber.	59,12	4,70	7,26	16,46

Trotz der schonenden Darstellung bei Zimmertemperatur war wieder Teilhydrolyse eingetreten. Das IR-Spektrum zeigt aber deutlich das Vorliegen der Aromatenmonosubstitutionsbande bei 690 cm^{-1}.



1.6. Oxalyldi-(2-hydroxyanilid) (VI)

1.61. Darstellung

Die Verbindung wurde erstmals von W. Sinda [126] durch Reaktion von o-Aminophenol mit Oxalsäuredimethylester und trockenes Erhitzen des gebildeten o-Aminophenolsalzes der o-Hydroxyphenyloxaminsäure erhalten. Hier wurde folgendes Darstellungsverfahren gewählt: Unter Stickstoff werden 1,09 g (10 mMol) o-Aminophenol in 30 ml Dioxan gelöst und tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 0,66 g (5 mMol) Oxalylchlorid in 10 ml Dioxan versetzt. In heftiger exothermer Reaktion beginnt sofort die Abscheidung rötlichweißer

Kristalle, die nach zwei Stunden abfiltriert werden. Aus der Mutterlauge wird auf Zugabe von destilliertem Wasser eine weitere weiße Fällung erhalten. Beide Fraktionen werden aus 600 ml Methanol umkristallisiert und ergeben nach Trocknen im Wasserstrahlvakuum über Phosphorpentoxid 1,2 g (90 % d. Th.) farbloser Kristalle vom Fp.295°C (Lit [126]: 280°C)

$C_{14}H_{12}N_2O_4$ (272,25)				
	C	H	N	O
gef.	61,62	4,59	10,22	23,71
ber.	61,76	4,44	10,29	23,51

1.62. Komplexbildung

540 mg (2 mMol) Oxalyldi-(2-hydroxyanilid) werden in der Wärme in 250 ml Methanol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 400 mg (2 mMol) Kupferacetatmonohydrat in 100 ml Methanol versetzt. Es tritt sofort eine dunkelgrüne, flockige Fällung auf. Nach zwei Stunden Kochen am Rückfluß wird abfiltriert und der Niederschlag 24 Stunden bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxid im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Ausbeute: 342 mg (42 % d. Th.) dunkelgrüner Kristalle, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich sind.

$C_{28}H_{20}N_4O_{10}Cu_4$ (808,86)				
	C	H	N	Cu
gef.	41,25	2,58	7,27	29,4
ber.	41,57	2,50	6,92	31,46

2. Variation der GBHA-Struktur durch Veränderung der Aminkomponente

2.1. Glyoxalbis-(4-hydroxyanil) (VII)

I. Murase [3] hatte die Verbindung in Äthanol dargestellt. Hier wird die Reaktion in wässriger Phase durchgeführt.

Unter Stickstoff werden 2,18 g (20 mMol) p-Aminophenol in 300 ml sauerstofffreiem, destilliertem Wasser gelöst und mit 2 ml 30 %iger wässriger Glyoxallösung (Riedel- de Haen) versetzt. Es beginnt sofort die Bildung eines grünlichgelben Niederschlages. Nach 24 Stunden Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird filtriert und der Niederschlag i.V. (12 Torr) über Phosphorpentoxid 24 Stunden getrocknet. Ausbeute: 1,9 g (80 % d. Th.) gelber Kristalle vom Fp. 225-226°C (Lit.[3] 212-213°C)

$C_{14}H_{12}N_2O_2$ (240,25)

	C	H	N	O
gef.	69,78	5,11	11,78	13,45
ber.	69,99	5,03	11,66	13,32

Die trockene Verbindung lädt sich beim Reiben sehr stark elektrostatisch auf. Sie ist selbst in polaren Lösungsmitteln wie Methanol oder Chloroform schwer löslich.

2.2. Reaktion von Glyoxal mit m-Aminophenol

2,18 g m-Aminophenol werden in 150 ml destilliertem Wasser gelöst und 2 ml 30 %ige wässrige Glyoxallösung zugesetzt. Die Lösung färbt sich sofort gelb und nach zwei Minuten beginnt eine immer dunkler werdende braune Fällung. Nach 24 Stunden wird der braune, schmierige Niederschlag abfiltriert und 24 Stunden bei 12 Torr über Phosphorpentoxid getrocknet. Ausbeute: 2 g. Das braune, schwerlösliche Pulver erwies sich nach dem IR-Spektrum und der Analyse als nicht definiertes Polykondensationsprodukt.

$(C_{17}H_{14}N_2O_4)_x$

	C	H	N	O
gef.	66,28	4,59	8,99	20,22
ber.	65,9	4,55	9,04	20,6

2.3. (3,6-Dihydro)-2,2'-bisbenzoxazinyl (VIII)

2.31. Darstellung

Eine Lösung von 4,34 g (35 mMol) o-Aminobenzylalkohol (dargestellt nach R.F. Nystrom und W.G. Brown [127]) in 50 ml Methanol wird nach Zusatz von 4 ml 30 %iger wässriger Glyoxallösung zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Bereits nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung weißer Flocken. Der Kristallbrei wird nach Abkühlen abfiltriert, zweimal mit je 50 ml Methanol gewaschen und dann 24 Stunden i.V. über Phosphorpentoxid getrocknet. Ausbeute: 3,96 g (84 % d. Th.) farbloser Kristalle vom Fp. 188-190°C.

$C_{16}H_{16}N_2O_2$ (268,30)

	C	H	N	O
gef.	71,68	6,13	10,42	12,00
ber.	71,62	6,01	10,44	11,93

Die schwer lösliche Verbindung löst sich am besten in Dimethylformamid oder Acetonitril.

2.32. Versuch der Komplexbildung

540 mg (2 mMol) VIII werden in 50 ml Dimethylformamid unter Zugabe von 4 ml 1n methanolischer Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 340 mg (2 mMol) Kupferchlorid-dihydrat in 10 ml Dimethylformamid zwei Stunden auf 70°C erwärmt. Die dunkelgrüne Lösung wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit 20 ml warmem Dimethylformamid aufgenommen. Aus der filtrierten Lösung fällt auf Zusatz von wenig Wasser ein dunkelgrüner Niederschlag, der bei Zimmertemperatur im Wasserstrahlvakuum über Phosphorpentoxid 24 Stunden getrocknet wird. Ausbeute: 150 mg.

$C_{35}H_{41}N_5O_9Cu_2$ (802,87) = $\left[Cu_2(VIII)_2 \cdot DMF\right](OH)_4$

	C	H	N	Cu
gef.	52,87	4,30	8,82	16,4
ber.	52,35	5,13	8,74	15,88

2.4. (3,4-Dihydro)-2,2'-bisbenzoxazinyl (IX)

2.41. Darstellung

Eine Lösung von 1,23 g o-Hydroxybenzylamin (dargestellt nach L.C. Raiford und E.P Clark [128]) in 100 ml destilliertem Wasser wird mit 1 ml 30 %iger Glyoxallösung versetzt. Schon nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung weißer Kristalle. Nach 24 Stunden Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird abfiltriert und der Niederschlag im Wasserstrahlvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet. Ausbeute: 1,43 g (77% d.Th.) farbloser Kristalle vom Fp.157-159°C.

$C_{16}H_{18}N_2O_3$	(286,32)			
	C	H	N	O
gef.	67,64	5,85	9,17	17,26
ber.	67,11	6,34	9,78	16,76

2.42. Versuch der Komplexbildung

286 mg (1 mMol) (3,4-Dihydro)-2,2'-bisbenzoxazinylhydrat werden in 30 ml Dimethylformamid unter Zugabe von 1 ml 1n methanolischer Natronlauge gelöst. Beim Zutropfen einer Lösung von 200 mg (1,2 mMol) Kupferchlorid-dihydrat in 10 ml Dimethylformamid tritt sofort eine Rotbraunfärbung auf. Die Lösung wird auf 70°C erwärmt und dann am Rotationsverdampfer auf 1/3 des ursprünglichen Volumens eingeengt. Der braune Niederschlag wird abfiltriert und nochmals in 20 ml Dimethylformamid gelöst. Durch Zusatz von wenig destilliertem Wasser erhält man eine hellbraune, flockige Fällung, die 24 Stunden über Phosphorpentoxid im Wasserstrahlvakuum getrocknet wird. Ausbeute: 200 mg rotbraunes Pulver.

Analyse:

	C	H	N	Cu
gef.	59,75	5,20	7,62	5,0

2.5. Glyoxalbis-(∝-pyridylhydrazon)

2.51. Darstellung

Eine Lösung von 2,18 g ∝-Pyridylhydrazin (dargestellt nach R.G. Fargher und R. Furness [129]) wird mit 2 ml 30 %iger wässriger Glyoxallösung versetzt, worauf sofort eine gelb-orange Fällung erfolgt. Nach zwei Stunden Stehenlassen wird der Niederschlag abfiltriert, aus 600 ml Methanol umkristallisiert und im Wasserstrahlvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet. Ausbeute: 1,88 g (80 % d. Th.) hellgelber Kristalle vom Fp. 255°C. Beim Stehen an der Luft färbt sich die Verbindung an der Oberfläche orangerot.

$C_{12}H_{12}N_6$ (240,26)

	C	H	N
gef.	59,78	5,75	34,65
ber.	59,98	5,03	34,98

2.52. Komplexbildung

2.521. Kupferkomplex

Eine Lösung von 480 mg (2 mMol) Glyoxalbis-(∝-pyridylhydrazon) (X) in 200 ml Methanol wird mit einer Lösung von 410 mg (2,4 mMol) Kupfer(II)-chlorid-dihydrat in 40 ml Methanol zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Es entsteht eine klare, schokoladenbraune Lösung, aus der durch Zugabe von 300 ml Äther ein braunes Pulver ausgefällt wird. Dieses wird nach Abfiltrieren in 100 ml Methanol gelöst und mit 100 ml Äther wieder ausgefällt. Ausbeute nach 24-stündigem Trocknen i.V. (12 Torr) über Phosphorpentoxid: 780 mg (88 % d. Th.)

$C_{24}H_{24}N_{12}Cu_3Cl_6$ (884,0) = $\left[Cu(X)\ Cl_2\right]_2 \cdot CuCl_2$

	C	H	N	Cl	Cu
gef.	31,59	2,77	18,99	24,77	19,4
ber.	32,65	2,73	19,02	24,04	21,56

Ob das eine Mol $CuCl_2$ auf zwei Mole Chelat eine Verunreinigung oder eine strukturelle Besonderheit darstellt , wie

etwa beim 2:1 $Cu(II)Cl_2$-N,N'-di-(pyridinal)-äthylendiimin[130], das polymer ist, bedarf noch weiterer Untersuchungen.

2.522. Nickelkomplex

Auf dieselbe Weise wie beim Kupferkomplex wird eine Lösung von 275 mg X in 100 ml Methanol mit einer Lösung von 345 mg Nickel(II)-chloridhexahydrat in 30 ml Methanol umgesetzt. Aus der rotorangen Lösung fällt auf Zugabe von 100 ml Äther ein helloranges Pulver aus, das sich beim Trocknen im Wasserstrahlvakuum über Phosphorpentoxid an der Oberfläche schwarz färbt. Ausbeute: 252 mg (55 % d. Th.)

$C_{12}H_{16}N_6O_2NiCl_2$ (405,91) = $\left[Ni(X)(H_2O)_2\right]Cl_2$

	C	H	N	Cl	Ni
gef.	34,91	4,32	20,43	17,92	12,9
ber.	35,50	3,97	20,70	17,47	14,46

2.523. Eisenkomplex

Unter Stickstoff werden 244 mg X in 200 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung von 200 mg Eisen(II)-chloridtetrahydrat in 5 ml sauerstofffreiem Methanol zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Man erhält eine grünviolette Lösung, aus der auf Zusatz von 250 ml Äther ein schwarzgrüner Niederschlag ausfällt. Nach zweimaligem Umfällen aus Methanol und 24-stündigem Trocknen über Phosphorpentoxid i.V. (12 Torr) erhält man 260 mg (68 % d. Th.) schwarzgrüner Kristalle.

$C_{12}H_{14}N_6OCl_2Fe$ (385,05) = $\left[Fe(X)\cdot H_2O\right]Cl_2$

	C	H	N	Cl	Fe
gef.	37,33	3,24	21,97	17,50	15,9
ber.	37,43	3,67	21,83	18,42	14,51

2.6. Malodianil

2.61. Darstellung

Malodianil wird nach L. Claisen [131] durch Umsetzung von ß-Äthoxyacroleindiäthylacetal [131] mit Anilin dargestellt.

5. Darstellung von Monoanilen und ihren Chelaten

5.1. Salicylaldehydanil (I)

5.11. Darstellung

Die Verbindung wird nach H. Schiff [136] durch Umsetzung von Salicylaldehyd mit Anilin in Methanol (Methode A 2) dargestellt. Gelbe Kristallnadeln vom Fp. 50,5-51,5°C (Lit. 51°C); Ausbeute: 88 % d. Th.

5.12. Kupferkomplex [137]

512 mg (2,6 mMol) I werden in 26 ml n/10 methanolischer Natronlauge gelöst und in der Kälte mit einer Lösung von 400 mg Kupferacetatmonohydrat (Überschuß) in 50 ml Methanol versetzt. Die Lösung färbt sich sofort dunkelbraun, aber es tritt keine Niederschlagsbildung auf. Nach 30 Minuten Kochen am Rückfluß wird die Lösung auf 1/4 ihres Volumens am Rotationsverdampfer eingeengt. Die abgeschiedenen braunen Kristalle werden aus Pyridin umkristallisiert und i.V. (12 Torr) über Phosphorpentoxid bei Zimmertemperatur 24 Stunden getrocknet. Ausbeute: 530 mg (90 % d. Th.) rotbrauner Kristalle vom Fp. 223-225°C (Lit. [137] 222-226°C)

$C_{26}H_{20}N_2O_2Cu$ (458,02)

	C	H	N	Cu
gef.	68,37	4,44	6,18	13,1
ber.	68,18	4,40	6,12	13,87

5.13. Katalytische Hydrierung von Salicylaldehydanil

5.131. In Methanol:

133 mg I werden mit 13 mg Pd/Aktivkohle (5 %ig, Degussa) in 5 ml Methanol in einer Halbmikrohydrierapparatur (Firma Bender & Hobein, München) bei Zimmertemperatur hydriert. Wasserstoffaufnahme in 17 Minuten: 15,2 ml (theoret. 15,1 ml für 1 Mol). Nach Abfiltrieren, Eindampfen und Umkristallisieren aus Methanol erhält man das N-o-Hydroxybenzylanilin [138] als farblose Blättchen vom Fp. 109-110°C (Lit. [138] 111°C).

tetrahydrat in 30 ml Methanol versetzt. Nach zwei Stunden Kochen am Rückfluß wird der Niederschlag abfiltriert und 24 Stunden im Wasserstrahlvakuum über Phosphorpentoxid bei Zimmertemperatur getrocknet. Ausbeute: 1,58 g (89 % d. Th.) hellblauer Kristalle.

$C_{12}H_{16}N_2O_4Ni$ (310,97)				
	C	H	N	Ni
gef.	46,22	4,86	8,94	19,15
ber.	46,34	5,19	9,01	18,87

4. Darstellung der Schiffschen Basen

Zur Darstellung der Schiffschen Basen und der α-Dianile werden folgende Methoden angewandt:

A: Das Amin wird unter Stickstoff mit der zum Lösen benötigten Menge Methanol versetzt und zu der siedenden, gerührten Lösung eine Lösung des Ketons oder Aldehyds im stöchiometrischen Verhältnis in möglichst wenig Methanol zugetropft. Nach drei Stunden Kochen am Rückfluß wird nach einer der folgenden Methoden aufgearbeitet:

A 1: Wenn sich beim Abkühlen und Stehen im Kühlschrank ein Niederschlag bildet, wird dieser abfiltriert und aus der Mutterlauge durch Einengen weitere Fraktionen gewonnen.

A 2: Die Lösung wird zur Trockene eingedampft und der Rückstand mehrmals aus wenig Lösungsmittel (meist Methanol) umkristallisiert.

A 3: Wenn das darzustellende Anil nicht sehr hydrolyseempfindlich ist, kann es durch Zugabe von Wasser ausgefällt werden.

A 4: Abziehen des Lösungsmittels und fraktionierte Destillation des flüssigen Rückstandes.

Die nach A 1-3 gewonnenen Kristalle werden zweimal aus einem geeigneten Lösungsmittel (wenn nicht anders vermerkt, Methanol) umkristallisiert und im Wasserstrahlvakuum über Phosphorpentoxid bei Zimmertemperatur getrocknet.

B: Eine gesättigte, wässrige Lösung des Amins wird mit einer gesättigten Lösung der stöchiometrisch benötigten Ketokoponente mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die abgeschiedenen Kristalle werden dann aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.

4.1. Diacetyldianil

Wird nach G. Bähr und A. Kretzer [133] durch Einwirkung von Diacetyl auf Anilin in Substanz gewonnen. Ausbeute: Blaßgelbe Blättchen vom Fp. 139°C (Lit. 139°C).

4.2. Diacetylbis-(4-hydroxyanil)

Darstellung nach Methode A 1; gelbe Blättchen vom Fp. 195-196°C. Ausbeute: 25 % d. Th.

$C_{16}H_{16}N_2O_2$	(268,33)			
	C	H	N	O
gef.	70,93	6,09	10,90	12,24
ber.	71,62	6,01	10,44	11,93

4.3. Lithiumsalz des Diacetylbis-(4-hydroxyanil)

Unter Stickstoff wird eine Lösung von 286 mg (1 mMol) Diacetylbis-(4-hydroxyanil) in 250 ml absolutem, sauerstofffreiem Äther mit 1,3 ml einer 1,5 normalen (3,5 %ig) ätherischen Methyllithiumlösung unter Rühren versetzt. Es tritt sofort eine orangegelbe, flockige Fällung auf, die unter Stickstoff abgesaugt wird. Nach Waschen mit 50 ml absolutem Äther und Trocknen im Stickstoffstrom wird von der feuchtigkeitsempfindlichen Substanz sofort das IR-Spektrum in KBr aufgenommen.

4.4. Lithiumsalz des Glyoxalbis-(4-hydroxyanil)

Dieses wird völlig analog dargestellt. Es wird ein gelb-oranges, hygroskopisches Pulver erhalten, das sich nach einigen Tagen, auch unter Stickstoff, zersetzt.

und zweimalige fraktionierte Destillation i.V. gewonnen.
Kp. 115°C bei 17 Torr.

5.42. Komplexe

Diese werden nach P. Pfeiffer und H. Glaser [141] durch Umsetzung einer wässrigen Lösung von Salicylaldehyd mit einer wässrigen Metallacetatlösung, die mit einem geringen Überschuß an 30 %iger Methylaminlösung versetzt wird, dargestellt.
Kupferkomplex: Grüne, lange Nadeln aus Methanol

$C_{16}H_{16}N_2O_2Cu$ (331,90)

	C	H	N	Cu
gef.	57,99	4,75	8,82	16,2
ber.	57,88	4,86	8,44	19,14

Nickelkomplex: Graugrüne Kristalle aus Methanol

$C_{16}H_{16}N_2O_2Ni$ (327,02)

	C	H	N	Ni
gef.	58,46	4,85	9,29	17,62
ber.	58,76	4,93	8,57	17,95

Beim Umkristallisieren aus Pyridin erhält man einen grünen Komplex, der zusätzlich zwei Pyridinmoleküle gebunden enthält.

$C_{26}H_{26}N_4O_2Ni$ (485,22)

	C	H	N	Ni
gef.	64,76	5,79	12,17	5,96
ber.	64,38	5,40	11,55	12,10

5.5. Salicylaldehydiminkomplexe

Diese werden nach P. Pfeiffer, E. Bachholz und O. Bauer [142] durch Umsetzung von wässriger Salicylaldehydlösung mit den entsprechenden Metallamminacetatlösungen in Wasser dargestellt.

Es werden gelbe Kristalle vom Fp. 108-109°C (Lit. [131] 115°C) erhalten.

2.62. Komplexbildung

Eine Lösung von 222 mg (1 mMol) Malodianil in 20 ml Methanol wird mit einer Lösung von 200 mg Kupferacetatmonohydrat in 100 ml Methanol zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird die tiefgrüne Lösung filtriert und der schwarzgrüne Niederschlag über Phosphorpentoxid im Wasserstrahlvakuum 24 Stunden getrocknet. Ausbeute: 215 mg (48 % d. Th.) dunkelgrüner Kristalle.

$C_{30}H_{26}N_4Cu$ (506,12)

	C	H	N	Cu
gef.	70,61	5,18	11,18	12,65
ber.	71,21	5,18	11,07	12,56

3.1. Darstellung von Di-(o-aminophenolat)-kupfer(II)-hydrat

Der Komplex wird nach W. Hieber und A. Schnackig [132] durch Umsetzung von o-Aminophenol mit Kupferacetatmonohydrat in methanolischer Lösung in 70 %iger Ausbeute gewonnen. Der schwerlösliche Niederschlag wird im Soxhletextraktor 12 Stunden mit 100 ml Benzol extrahiert, wobei dunkelgraue Kristalle als Rückstand verbleiben.

$C_{12}H_{14}N_2O_3Cu$ (297,83)

	C	H	N	Cu
gef.	47,92	4,52	9,46	22,1
ber.	48,36	4,74	9,40	21,32

3.2. Darstellung von Di-(o-aminophenolat)-nickel(II)-dihydrat

Unter Stickstoff werden 1,24 g (11 mMol) o-Aminophenol in 110 ml n/10 methanolischer Natronlauge gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 1,42 g (5 mMol) Nickelacetat-

Im IR-Spektrum fehlt die CN-Doppelbindungsbande bei 1625 cm^{-1}.

5.132. In Pyridin:
Bei der Hydrierung in Pyridin als Lösungsmittel ist die Reaktionsgeschwindigkeit selbst bei verdoppelter Katalysatormenge stark erniedrigt, und der Endpunkt der Hydrierung ist schlechter zu erkennen. 136 mg I nehmen in zwei Stunden 20 Minuten 16,0 ml (theoret. 15,5 ml für 1 Mol) Wasserstoff auf.

5.14. Katalytische Hydrierung von Kupfersalicylaldehydanil (II)
83,6 mg II werden in 4 ml Pyridin mit 41 mg Pd/Aktivkohle hydriert. Innerhalb von 10 Minuten werden 2,0 ml (theoret. 2,03 ml für 1/2 Mol H_2) Wasserstoff aufgenommen. Es liegt hier derselbe Fall wie beim Kupferchelat des o-Hydroxyazobenzol vor.[139] Beide Male wird der Ligand nicht mehr hydriert, es findet aber eine Wasserstoffaufnahme von 1/2 Mol H_2 statt, die die Reduktion des Cu(II) zu Cu(I) bewirkt. Beim Aufarbeiten der Lösung an der Luft wird wieder der mit der Ausgangsverbindung identische Cu(II)-Komplex erhalten.

5.2. 2-Methoxybenzaldehydanil

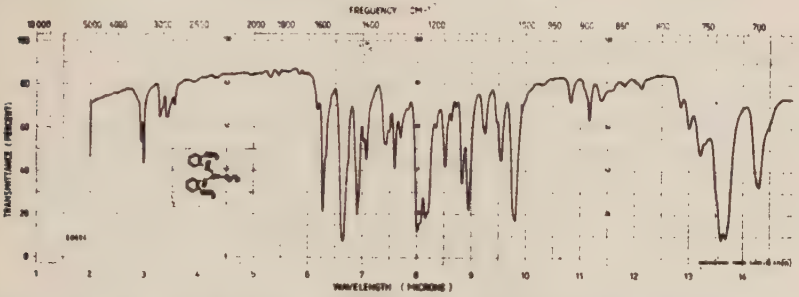
Dargestellt nach Methode A 1 durch Reaktion von 2-Methoxybenzaldehyd mit Anilin in 42 %iger Ausbeute. Farblose Kristalle vom Fp. 45,5-46,5°C.

$C_{14}H_{13}NO$ (211,25)				
	C	H	N	O
gef.	79,61	6,27	6,77	7,63
ber.	79,59	6,20	6,63	7,57

5.3. Benzal-(2-methoxyanil)

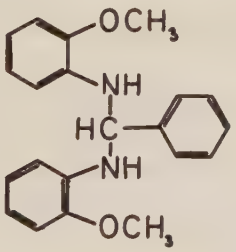
Dargestellt nach G. Schenk [14] durch Umsetzung von o-Anisidin mit Benzaldehyd in Substanz. Gelbliches Öl vom Kp. 147°C bei 1 Torr.

Bei mehrtägigem Stehen an der Luft scheiden sich farblose Kristalle ab, und es ist ein starker Benzaldehydgeruch wahrzunehmen. Nach Umkristallisieren aus Äther besitzen die Kristalle einen Fp. von 65-66°C.



Das IR-Spektrum zeigt keine CN-Doppelbindungsbande. Es ist das folgende Aminal entstanden:

$C_{21}H_{22}N_2O_2$ (334,40)



	C	H	N	O
gef.	75,88	6,87	8,10	9,03
ber.	75,42	6,63	8,38	9,57

5.4. Salicylaldehyd-N-methylimin

5.41. Darstellung

Dieses wurde nach M. Dennstedt und J. Zimmermann [140] durch Einwirkung von gasförmigem Methylamin auf Salicylaldehyd

4.5. Diacetylbis-(4-methoxyanil)

Dargestellt durch Umsetzung von p-Anisidin mit Diacetyl nach H. Erlenmeyer et al. [134] (Methode A 1). Dunkelgelbe Blättchen vom Fp. 182°C (Lit. [134] 186°C); Ausbeute: 65 % .

$C_{18}H_{20}N_2O_2$ (296,36)

	C	H	N	O
gef.	72,19	6,73	10,03	11,17
ber.	72,95	6,80	9,45	10,80

4.6. Glyoxalbis-(4-methoxyanil)

Dargestellt nach Methode A 1 [134]. Goldgelbe Kristalle vom Fp. 153-154°C (Lit. 158°C). Ausbeute: 79 % d. Th.

$C_{16}H_{16}N_2O_2$ (268,3)

	C	H	N	O
gef.	71,79	5,90	10,53	11,99
ber.	71,62	6,01	10,44	11,93

4.7. 2,2'-Bisbenzoxazolyl

Dargestellt nach I. Murase [3] durch Oxydation von 2,2'-Bisbenzoxazolinyl mit $KMnO_4$ in Aceton. Gelbbraune Kristalle vom Fp. 256°C (Lit. 257°C).

$C_{14}H_8N_2O_2$ (236,22)

	C	H	N	O
gef.	71,37	3,06	11,77	13,81
ber.	71,18	3,41	11,86	13,55

4.8. 2-Phenylbenzoxazol

Darstellung nach Z.H. Skraup [135] durch Schmelzen von o-Aminophenol mit Benzamid. Farblose Nadeln vom Fp. 103-104°C (Lit. 103°C); Kp. 107°C bei 12 Torr.

Kupferkomplex: Dunkelgrüne Kristalle aus $CHCl_3$

$C_{14}H_{12}N_2O_2Cu$ (303,84)

	C	H	N	Cu
gef.	55,12	3,99	9,65	21,2
ber.	55,31	3,98	9,25	20,90

Nickelkomplex: Rubinrote Kristalle aus Pyridin

$C_{14}H_{12}N_2O_2Ni$ (298,96)

	C	H	N	Ni
gef.	56,52	3,93	10,00	21,0
ber.	56,23	4,05	9,37	19,63

Zinkkomplex: Hellgelbe Blättchen aus Methanol

$C_{14}H_{12}N_2O_2Zn$ (305,65)

	C	H	N	Zn
gef.	55,57	3,88	9,62	21,9
ber.	55,02	3,96	9,48	21,37

6. Verbindungen zu Kapitel 4.

6.1. Benzal-(4-hydroxyanil)

Dargestellt in 90 %iger Ausbeute nach Methode A 2. Blaßgelbe Prismen vom Fp. 181,5-182°C

	C	H	N	O
gef.	78,2	5,62	7,47	8,59
ber.	79,16	5,62	7,10	8,11

6.2. Salicylal-(2-methoxyanil)

Dargestellt nach A. Senier [143] durch Reaktion von Salicylaldehyd mit o-Anisidin in Substanz. Gelbe Nadeln vom Fp. 59-59,5°C (Lit. 58°C); Ausbeute: 68 % d. Th.

$C_{14}H_{13}NO_2$ (227,25)

	C	H	N	O
gef.	74,23	5,78	6,72	13,21
ber.	73,99	5,77	6,16	14,08

6.3. 2-Methoxybenzaldehyd-(2'-hydroxy-anil)

Dargestellt in 70 %iger Ausbeute durch Umsetzung von 2-Methoxybenzaldehyd mit o-Aminophenol nach Methode A 1. Farblose Kristallnadeln vom Fp. 105,5-106,5°C.

$C_{14}H_{13}NO_2$ (227,25)

	C	H	N	O
gef.	73,99	5,56	6,24	14,15
ber.	73,99	5,77	6,16	14,08

6.4. 2-Methoxybenzaldehyd-(2'-methoxy-anil)

Dargestellt nach Methode A 4 durch Reaktion von o-Anisidin mit 2-Methoxybenzaldehyd. Gelbes Öl vom Kp. 168°C bei 0,35 Torr. Beim Versetzen des Destillates mit einigen Tropfen Äther erhält man blaßgelbe Kristallnadeln vom Fp. 77-78°C.

$C_{15}H_{15}NO_2$ (241,21)

	C	H	N	O
gef.	74,66	6,39	5,86	13,29
ber.	74,66	6,27	5,81	13,26

6.5. Benzal-(4-methoxy-anil)

Dargestellt nach Methode A 1 durch Umsetzung von p-Anisidin und Benzaldehyd. Farblose Blättchen vom Fp. 71-72°C; Ausbeute: 75 % d. Th.

$C_{14}H_{13}NO$ (211,25)

	C	H	N	O
gef.	79,45	6,26	6,67	7,69
	79,59	6,20	6,63	7,57

6.6. Dinatriumsalz der Bisbenzoxazolinylform

Eine Lösung von 600 mg (2,5 mMol) Bisbenzoxazolinyl in 150 ml absolutem Äther wird mit 120 mg auf Stecknadelkopfgröße zerschnittenem Natrium 48 Stunden unter Rühren am Rückfluß gekocht. Um die Lösung in Gang zu bringen, werden einige Tropfen Methanol zugesetzt. Der feuerrote Niederschlag wird unter trockenem Stickstoff filtriert und im Stickstoffstrom getrocknet.

$C_{14}H_{10}N_2O_2Na_2 \cdot NaOH \cdot 2NaOCH_3$

	C	H	N	Na
gef.	44,25	4,08	6,50	26,37
ber.	44,46	3,98	6,49	26,60

6.7. Dilithiumsalz des Bisbenzoxazolinyl

Unter Stickstoff wird eine Lösung von 600 mg (2,5 mMol) Bisbenzoxazolinyl in 150 ml absolutem Äther mit 3,3 ml einer 1,5 normalen ätherischen Methyllithiumlösung unter Rühren versetzt. Es fällt sofort ein feuerroter Niederschlag aus, der nach einer Stunde unter Stickstoff abgesaugt und im Stickstoffstrom getrocknet wird.

$C_{14}H_{10}N_2O_2Li_2 \cdot 8CH_3OLi \cdot 2LiOH \cdot 15Li$

	C	H	N	Li
gef.	37,38	4,91	3,92	26,5
ber.	37,32	5,13	3,96	26,42

D. Zusammenfassung

Bei der Reaktion von α-Diketonen mit o-Aminophenol können drei verschiedene Strukturtypen gebildet werden. Die 1:2-Kondensationsprodukte besitzen die Struktur des 2,2'-Bisbenzoxazolinyl (GBHA), von denen das Cyclohexandion-1,2-bisbenzoxazolinyl und das 2-Phenyl-2,2'-bisbenzoxazolinyl als neue Derivate erhalten wurden. Bei den 1:1-Kondensationsprodukten wurden zwei isomere Formen erhalten, und zwar die offenkettige Monoanilform als Cyclopentandion-1,2-mono-o-hydroxyanil und ein Benzoxazin-1,4-derivat, das 2-Hydroxy-2,3-diphenylbenzoxazin-1,4.

Während das 2,2'-Bisbenzoxazolinyl sich in methanolischer Natronlauge in die rote, offenkettige, komplexbildende Glyoxalbis-(2-hydroxyanil)form umlagert, entsteht bei der Umsetzung von 2,2'-Bisbenzoxazolinyl mit metallischem Natrium oder Methyl-Lithium in Äther das ebenfalls karminrote N-Alkalisalz der geschlossenen Ringverbindung. Der Beweis konnte durch Vergleich der UV-Absorptionsspektren mit denen der Alkalisalze des Glyoxalbis-(2-hydroxyanil) und des Glyoxalbis-(4-hydroxyanil) erbracht werden. Auch die IR-Spektren unterscheiden sich.

Die Umsetzung von Glyoxal mit o-Aminobenzylalkohol oder o-Hydroxybenzylamin führte zu Derivaten des Dihydrobisbenzoxazinyl.

Es wurde gezeigt, daß das Komplexbildungsvermögen der Verbindungen mit variierter GBHA-Struktur von der Fähigkeit abhängt, sich in alkalischem Medium in eine offenkettige Form, erkennbar an der Veränderung des UV-Absorptionsspektrums, umzulagern.

So wurde nur mit 2-Phenyl-2,2'-bisbenzoxazolinyl ein intensiv blauviolettes Kupferchelat erhalten. Das Oxalyldi-(2-hydroxyanilid) bildet einen schwerlöslichen, grünen Komplex

mit zwei Kupferatomen pro Ligandenmolekül, dem eine dimere Struktur zugeordnet wurde.

Ein Komplexbildner mit variierter GBHA-Struktur ist das Glyoxalbis-(α-pyridylhydrazon), bei dessen ionischem $NiCl_2$-Chelat jedoch nur eine geringe langwellige Verschiebung (40 cm^{-1}) der Wellenzahl der CN-Doppelbindung beobachtet werden kann.

Mit Hilfe der IR- und UV-Spektroskopie wurde gezeigt, daß das Malodianil in einer den 1,3-Diketonen analogen konjugierten Enaminform mit einer innermolekularen 6-Ringwasserstoffbrücke vorliegt. Bei dem moosgrünen Kupferchelat dieser Verbindung tritt als Folge der Komplexbildung eine Verschiebung der CC- bzw. CN-Doppelbindungsschwingungen um 180 bzw. 120 cm^{-1} ein, die auf eine cyclische Delokalisation im Chelatring hinweist.

Durch vergleichende IR-Spektroskopie konnten die Schwingungen des o-Aminophenol und seiner Kupfer- und Nickelchelate im Bereich von 1700 bis 1000 cm^{-1} befriedigend zugeordnet werden. Bei den Spektren der α-Dianile konnten die charakteristischen Schwingungen der CH_3C- und CH_3O-Gruppen sowie die Ring- und Gerüstschwingungen identifiziert werden. Die Spektren der 2,2'-Bisbenzoxazolinylderivate zeigen eine Reihe charakteristischer Schwingungen zwischen 1400 und 1100 cm^{-1}, die jedoch wegen Schwingungskoppelungen nicht mehr einzelnen Gruppenschwingungen zugeordnet werden können. Bei den Salicylaldehydiminchelaten bewirkt die Chelatbildung eine Verschiebung der CN-Doppelbindungsfrequenz nach kleineren Wellenzahlen, während die CO-Valenzschwingung erhöht wird. Beides spricht für eine cyclische Delokalisation im Chelatring, sodaß die Salicylaldehydiminchelate ebenfalls in die Reihe der "quasiaromatischen Chelatringe" einzuordnen sind.

Die Metall-Sauerstoff- und die Metall-Stickstoffvalenzschwingung kann im KBr-Bereich durch nur vergleichende

IR-Spektroskopie nicht zweifelsfrei zugeordnet werden, sodaß eine Interpretation der Spektren im Hinblick auf den Doppelbindungscharakter dieser Schwingung noch nicht möglich ist.

Die π-π^*-Absorptionsbande hydroxysubstituierter Monoanile liegt bei 330 -345 mμ , während die der konjugierten und planaren Glyoxalbishydroxyanile bei 375 - 380 mμ liegt. Es wurde mittels IR- und UV-Spektroskopie gezeigt, daß in den Diacetyldianilen zwar eine trans-planare α-Diiminstruktur möglich ist, die Phenylreste aber wegen der sterischen Behinderung durch die Methylgruppen keine koplanare Lage einnehmen können. Die Phenolatbildung bewirkt eine bathochrome Verschiebung der π-π^*-Bande um 80 mμ . Die längstwellige Absorptionsbande der GBHA-Chelate ist jedoch keiner π-π^*-Bande, die hypsochrom gegenüber den Alkalisalzen verschoben ist, sondern einer Charge-transferabsorption zuzuschreiben.

Durch statistische Mittelung veröffentlichter neuerer CN- und CO-Abstandsmessungen konnten nach dem Hybridisierungszustand der beteiligten Atome aufgegliederte Bindungsabstände und damit eine neue nach C.A. Coulson berechnete MO π-Bindungsordnung-Bindungslängenkurve erhalten werden. Eine Aufspaltung in Kurvenscharen gleichen Hybridisierungsgrades konnte wegen der geringen Anzahl geeigneter Abstandsmessungen nicht durchgeführt werden. Die von E.M. Layton angegebene lineare Beziehung zwischen Wellenzahl und Bindungslänge für CN-Verbindungen wurde korrigiert und ein nichtlinearer Zusammenhang neu aufgestellt. Es wurde bewiesen, daß dieser sowie die entsprechende CO-Wellenzahl-Bindungslängenbeziehung auch bei Chelaten Gültigkeit besitzt. Durch Kombination der Beziehung zwischen MO π-Bindungsordnung und Bindungslänge mit der Beziehung zwischen Wellenzahl und Bindungslänge wurden für CN- und CO-Systeme verwendbare Beziehungen zwischen π-Bindungsordnung und Wellenzahl aufgestellt. Diese gestatten, aus der IR-Absorptionsfrequenz einer Bindung im Chelatring die bisher nicht berechnete MO π-Bindungsordnung zu erhalten. Der Wert für das Tris-(2,2'-bis-Δ^1-dipiperideyl)-eisen(II)-jodid

kommt mit 0,663 dem des Pyridin mit 0,614 am nächsten, sodaß es gerechtfertigt erscheint, von einem "quasiaromatischen Charakter" in ungesättigten Chelatringen zu sprechen.

E. Literaturverzeichnis

1) E. Bayer, Chem. Ber. 90, 2325 (1957)
2) W. Schäfer, R. Wegler, G. Domagk, Dtsch. Bundes-Pat. Nr. 1 007 769
3) I. Murase Bull. Chem. Soc. Japan 32, 827 (1959)
4) E. Bayer, G. Schenk, Chem. Ber. 93, 1184,(1960)
5) E. Bayer, H. Fiedler, K.-L. Hock, D. Otterbach, G. Schenk, W. Voelter, Angew. Chem. 76, 76 (1964)
6) L. Pauling: "Die Natur der Chemischen Bindung", Verlag Chemie, Weinheim, 1962; übers. von H. Noller
7) s. L.E. Orgel: "An Introduktion to Transition-Metal Chemistry: Ligand-Field Theory", Methuen & Co, London 1960
8) C.J. Ballhausen: "Introduktion to Ligand Field Theory", McGraw-Hill, New York, 1962 [(1945)
9) M. Calvin, K.W. Wilson, J. Amer. chem. Soc.67, 2003
10) H.B. Gray, C.J. Ballhausen, J.Amer.chem.Soc.85,260 (1963)
11) H.B. Gray, N.A. Beach, J.Amer.chem.Soc.85,2922 (1963)
12) M.J.S. Dewar, Bull. Soc. chim. France 18, C 79 (1951)
13) E. Hückel, Z. f. Elektrochem.43,752 (1937)
14) G. Schenk, Dissertation, TH Karlsruhe 1961
15) K.-L. Hock, Dissertation, TH Karlsruhe 1962
16) I. Murase, Bull. Chem. Soc. Japan 33, 59 (1960)
17) G. Hase, G. Krehbiel, Liebigs Ann.Chem.266,140 (1891)
18) B. Chiswell, F. Lions, Inorg. Chem. 3, 490 (1964)
19) I. Murase, Bull. Chem. Soc. Japan 33, 607 (1960)
20) K.K. Chatterjee, N. Farrier, E.B. Douglas, J. Amer. chem. Soc. 85, 2919 (1963) [(1964)
21) M. Kato, H.B. Jonassen, J.C. Fanninga, Chem. Rev. 64, 99
22) M. Kishita, Y. Muto, M. Kuber, Naturwiss. 44, 372 (1957)
23) C.A. Barclay, C.M. Harris, B.F. Hoskins, E. Kokot, Proc. Chem. Soc.(London) 1961, 264
24) A.R. Katritzky, Quarterly Rev. 13, 353 (1959)

25) J.P. Collman, Advances in Chemistry Series, No. 37, 78 (1963)
26) K.N.F. Kohlrausch: "Ramanspektren", Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik, Akad. Verlagsges. Leipzig, 1943
27) J.C. Evans, Spectrochim. Acta 16, 428 (1961)
28) J.C. Evans, Spectrochim. Acta 16, 1382 (1961)
29) W. Maier, G. Englert, Z. f. Elektrochem. 62, 1020 (1958)
30) R.A. Nyquist, Spectrochim. Acta 19, 1655 (1963)
31) W. Lüttke, Liebigs Ann. Chem. 668, 184 (1963)
32) G. Herzberg: "Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. van Nostrand Comp., New York, 1962 a) S.215, b) S.335, c) S.354
33) P.E. Figgins, D.H. Busch, J. Phys. Chem. 65, 2236 (1962)
34) K. Nagamoto: "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley & Sons, New York, 1963 a) S.156, b) S.150, c) S.193, d) S.217, e) S.225
35) K. Noack, R.N. Jones, Z. f. Elektrochem. 64, 707 (1960)
36) H.A. Staab: "Einführung in die theoretische organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, 1960, S. 273
37) R. Mecke, G. Rossmy, Z. f. Elektrochem. 59,866 (1955)
38) L.J. Bellamy, R.L. Williams, J. Chem. Soc.(London) 1956, 2753
39) G.M. Barrow, R.H. Krueger, F. Basolo, J. Inorg. u. Nucl. Chem. 2, 340 (1959)
40) S. Mizushima, I. Nagakawa, M.J. Schmelz, C. Curran, J.V. Quagliano, Spectrochim. Acta 13, 31 (1958)
41) I. Nagakawa, T. Shimanouchi, K. Yamasaki, Inorg. Chem. 3, 772 (1964)
42) K. Nakamoto, I. Fujita, H. Murata, J. Amer. chem. Soc. 80, 4817 (1958)
43) T.J. Lane, I. Nagakawa, J.L. Walter, A.J. Kandathil, Inorg. Chem. 1, 267 (1962)
44) R.G. Inskeep J. Inorg. Nucl. Chem. 24,763 (1962)
45) R. Lafont, C.R. Acad. Sci.,Paris, 244, 1481 (1957)
46) A. Vinciquerra, P.G. Simpson, Y. Kakiuti, J.V. Quagliano, Inorg. Chem. 2, 286 (1963)

47) R.D. Gillard, H.G. Silver, J.L. Wood, Spectrochim. Acta 20, 63 (1964)
48) R.E. Hester, R.A. Plane, Inorg. Chem. 3, 513 (1964)
49) H.C. Barany, E.A. Braude, M. Pienka, J. Chem. Soc. (London) 1949, 1898
50) R. Bonnet, N.J. David, J. Hamlin, P. Smith, Chem. & Ind. 1963, 1863
51) P. Brocklehurst, Tetrahedron 18, 299 (1962) (1956)
52) V.A. Ismailski, E.A. Smirnov, J. Gen. Chem. USSR 26, 3389
53) W.F. Smith, Tetrahedron 19, 445 (1963)
54) A.v. Kiss, G. Baskais, P. Csokan, J. prakt. Chem. NF 160, 1 (1942)
55) D. Heinert, A.E. Martell, J. Amer. chem. Soc.85,183 (1963)
56) S.M. Crawford, Spectrochim. Acta 19, 255 (1963)
56a) R.F. Hunter, R.A. Morton, A.T. Carpenter, J. Chem. Soc. (London) 1950, 441 [(1949)
57) L.N. Ferguson, T.C. Goodwin, J. Amer. chem. Soc.71, 633
57a) L.C. Andersen, M.B. Geiger, J. Amer. chem. Soc. 54, 3064 (1932)
57b) H. Fiedler, unveröffentlichte Versuche
58) Th. Förster, H. Renner, Z. f. Elektrochem. 61, 340 (1957)
59) E. Döller, Th. Förster, H. Renner, Z. phys. Chem. NF 15, 34 (1958)
60) H.L. Schläfer, E. König, Z. phys. Chem. (Frankfurt) 30, 145 (1961)
61) A. Streitwieser: "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Wiley & Sons, New York, 1961 [(1941)
62) V. Schomaker, D.P. Stevenson, J. Amer. chem. Soc. 63, 37
63) W. Gordy, J. Chem. Phys. 15, 81 (1947)
64) E.G. Cox, G.A. Jeffrey, Proc. Roy. Soc.(London) Ser.A 207, 110 (1961)
65) D. Vaughan, J. Donohue, Acta Cryst. 5, 530 (1952) [(1956)
66) J. Donohue, L.R. Lavine, J.S. Rollet, Acta Cryst. 9, 655
67) T.H. Goodwin, J. Chem. Soc. (London) 1956, 3595
68) T. Hahn, Z. f. Krist. 109, 438 (1957)
69) A. Lofthus, Mol. Phys.2, 367 (1959)
70) C.A. Coulson, "Victor Henri Memorial Volume" (Desoer, Liege 1948)
71) C.A. Coulson, J. Phys. Chem. 56, 311 (1952)

72) B. Bak, L. Hansen-Nygaard, J. Chem. Phys. 33, 418 (1960)
73) M.G. Brown, Trans. Faraday Soc. 55, 694 (1959)
74) L.E. Sutton: "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions", Special Publication No.11 of the Chemical Society , Barlington House, London, 1958 [(1953).
75) D.W.J. Cruickshank, A.P. Robertson, Acta Cryst. 6, 698
76) J.K. Wilmshurst, J. Chem. Phys. 33, 813 (1960)
77) M. Nardelli, G. Fava, Acta Cryst. 15, 214 (1962)
78) C.J. Brown, D.E. Carbridge, Acta Cryst. 7, 711 (1954)
79) B.R. Penfold, W.N. Lipscomb, Acta Cryst. 14, 589 (1961)
80) B. Bak, D. Christensen, L. Hansen, J. Rastrup-Andersen, J. Chem. Phys. 24, 720 (1956)
81) A. Coron, J. Donohue, Acta Cryst. 17, 544 (1964)
82) R.J. Kurland, E.B. Wilson,Jr., J. Chem. Phys.27,585(1957)
83) E.M. Ayerst, J.R.C. Duke, Acta Cryst. 7, 588 (1954)
84) H.W.W. Ehrlich, Acta Cryst. 13, 946 (1960)
85) P. Wheatley, Acta Cryst. 13, 80 (1960)
86) B. Bak, L. Hansen-Nygaard, J. Rastrup-Andersen, J. Mol. Spectr. 2, 361 (1958)
87) P. Wheatley, Acta Cryst. 10, 182 (1957) [(1958)
88) E.B. Lancaster, B.P. Stoicheff, Canad. J. Phys. 34, 1016
89) F. Bertinotti, G. Giacomello, A.M. Liquori, Acta Cryst. 9, 510 (1956) [(1955)
90) F.H. Herbstein, G.M.J. Schmidt, Acta Cryst.8, 399, 406
91) Y. Tomiie, C.H. Koo, J. Nitta, Acta Cryst. 11, 774 (1958)
92) in: V. Dobyns, L. Pierce, J. Amer. chem. Soc. 85, 3553
93) D.A. Bekoe, K.N. Trueblood, Z.f.Krist.113,1 (1960) [(1963)
94) H. Baba, S. Suzuki, J. Chem. Phys. 32, 1706 (1960)
95) E.L. Wagner, J. Phys. Chem. 63, 1403 (1959)
96) H. Humano, H.F. Hameka, Tetrahedron 18, 985 (1962)
97) L.E. Orgel, T.L.Cottrell, W.Dick, L.E. Sutton, Trans. Faraday Soc. 47, 113 (1951)
98) T.H. Goodwin, J. Chem. Soc.(London) 1956, 3595
98a) B.P. Penfold, W.N. Lipscomb, Acta Cryst. 14, 589 (1961)
99) Y. Tomiie, Acta Cryst. 11, 875 (1958) [(1962)
100) M. Nardelli, G. Fava, G. Giraldi, Acta Cryst. 15, 737
101) D.E. Williams, W.L. Dumke, R.E. Rundle, Acta Cryst. 15, 627 (1962)

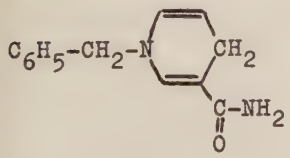
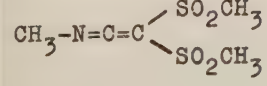
102) R.E. Marsh, R. Bierstedt, E.L. Eichhorn, Acta Cryst. 15, 310 (1962)
103) in: P. Hudson, Acta Cryst. 15, 919 (1962)
104) G.A. Sim, J.M. Robertson, T.H. Goodwin, Acta Cryst. 8, 157 (1955)
105) J. Trotter, Acta Cryst. 13, 86 (1960)
106) in: L.E. Sutton, Tetrahedron 5, 119 (1959)
107) J.E. Lu Valle, V. Schomaker, J. Amer. chem. Soc. 61, 3520 (1939) [(1952)
108) G. Berthier, B. Pullman, J. Pontis, J. chim. Phys. 49, 367
109) D.S. Sappenfield, M. Kreevoy, Tetrahedron 19, Suppl.2, 157 (1963)
110) E.M. Layton, Jr., R.D. Kross, V.A. Fassel, J. Chem. Phys. 25, 135 (1956)
112) W. Lüttke, Z. f. Elektrochem. 61, 981 (1957)
113) R.J. Gillespie, E.A. Robinson, Canad. J. Chem. 41, 2074
114) W.J. Lehmann, J.mol.Spec. 7, 261 (1961) [(1963)
115) E.A. Robinson, M.W. Lister, Canad. J. Chem. 41, 2988 (1963)
116) E. Barello, M. Colombo, Gazz. Chim Ital. 87, 615 (1957)
117) R. Blinc, D. Hadzi, J. Chem. Soc. (London) 1958, 4536
118) P.E. Figgins, D.H. Busch, J. Phys. Chem. 65, 2236 (1962)
119) J. Charette, P. Teysié, Spectrochim. Acta 16, 689 (1960)
120) K. Kimura, M. Kuber, J. Chem. Phys. 30, 151 (1959)
121) E. Weiss, Helv. 46, 2051 (1963)
122) S. Hünig, L. Geldern, Chem. Ber. 96, 3105 (1963)
123) C.C. Hach, C.V. Banks, H. Diehl, Org. Synth. 33, 35 (1952)
124) R.M. Acheson, J. Chem. Soc. (London) 1956, 4232
125) A. Pictet, H.J. Ankersmith, Liebigs Ann. Chem. 565, 1 (1949)
126) W. Sinda, J. prakt. Chem. 83, 242 (1911)
127) R.F. Nystrom, W.G. Brown, J. Amer. chem. Soc. 69, 2548 (1947)
128) L.C. Raiford, E.P. Clark, J. Amer. chem. Soc. 45, 1740 (1923)
129) R.G. Fargher, R. Furness, J. Chem. Soc. (London) 1915, 691
130) D. Kutscher, E. Hoyer, Z. f. Chem. 3, 68 (1963)
131) L. Claisen, Chem. Ber. 36, 3668 (1903) [(1936)
132) W. Hieber, A. Schnackig, Z. anorg. allg. Chem. 226, 209
133) G. Bähr, A. Kretzer, Z. anorg. allg. Chem. 267, 161 (1951)
134) H. Erlenmeyer, H. Lehr, H. Bloch, Helv. Chim. Acta 28, 1413 (1945)

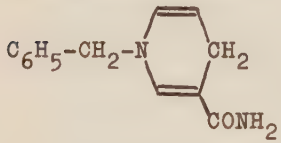
135) Z.H. Skraup, Liebigs Ann. Chem. 419, 74 (1919)
136) H. Schiff Liebigs Ann. Chem. 150, 194 (1869)
137) F. Zetzsche, H. Silbermann, G. Vieli, Helv. Chim. Acta 8, 600 (1925)
138) B. West, J. Chem. Soc.(London) 1952, 4727
139) G. Häfelinger, Diplomarbeit, TH Karlsruhe, 1962
140) M. Dennstedt, J. Zimmermann, Chem. Ber. 21, 1553 (1888)
141) P. Pfeiffer, H. Glaser, J. prakt. Chem. 153, 270 (1939)
142) P. Pfeiffer, E. Buchholz, O. Bauer, J. prakt. Chem. (2) 129, 163 (1931)
143) A. Senier, F.G. Shepheard, R. Clarke, J. Chem. Soc. (London) 101, 1955 (1912)

F. Anhang

Tab.1 CN-Bindungsabstände, die zur statistischen Mittelwertbildung für Tabelle 5.2 (Seite 82) herangezogen wurden. (Wenn unter "Methode" nicht anders vermerkt, liegen dreidimensionale röntgenographische Strukturbestimmungen vor. Die Bedeutung der Abkürzungen ist auf S. 160 vermerkt.)

Verbindung	d CN [Å]	$\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Lit.	Meth.
1. C_{sp^3}-$N^+_{sp^3}$ $-\overset{|}{C}-\overset{|}{N}^+-$				
1.1. Aminosäuren				
α-Glycin	1,474	5	1	
ß-Glycin	1,484	15	2	
γ-Glycin	1,491	11	3	
Diglycin·HCl	1,487	7	4	
Alanin	1,496	10	1	
Serin	1,491	6	1	
Threonin	1,490	7	1	
Hydroxyprolin	1,503	10	1	
Histidin·HCl	1,517	8	1	
L-Lysin·HCl	1,484 1,480	6 6	5	
L-Cystin	1,511	14	6	
1.2. Aliphatische Ammoniumverb.				
Geranylamin·HCl	1,49	10	1	
Taurin	1,501	4	7	
Trimethylaminoxid	1,495	6	8	
Trimethylaminoxid·HCl	1,480	11	9	
2-Aminoäthanolphosphat	1,491	7	10	
α-Proden·HCl	1,500 1,497 1,526	9 7 9	11	
Monoäthylamin·HBr	1,499	12	12	
Piperazin·2HCl·H_2O	1,490 1,509	10 10	13	

Verbindung	d CN [Å]	$\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Lit.	Meth.
6,6-Diphenyl-3,3-diäthyl-3-aza-bicyclo-[3,1,0]-hexanbromid·H_2O	1,523 1,531 1,506 1,529	5 6 8 7	14	
Piperidin·HCl	1,497	10	15	
$C_2H_5NH_2 \cdot B_8H_{11}NHC_2H_5$	1,490 1,500	7 8	16	
L-Cocain·HCl	1,478 1,487 1,503	11 11 11	17	
2. $C_{sp^3}\ N_{sp^2}$ $-\overset{|}{C}-\bar{N}<$				
2.1. Aliphatische Amine				
Methylamin	1,472	5	18	MW
Trimethylamin	1,474	8	19	MW
N-Methylacetamid	1,465	13	20	
Piperazin	1,471	5	21	E
N,N-Dimethylpiperazin	1,457	10	21	E
Glycyl-L-tryptophan·$2H_2O$	1,470	14	22	
2.2. N-substituierte Amide				
N-Acetylglycin	1,444	6	23	
Diketopiperazin	1,449	7	24	
N,N'-Hexamethylenbispropionamid	1,459	4	25	
	1,44	12	26	
3. $C_{sp^3}\ N^+_{sp}$ $-\overset{|}{C}-N^+\equiv$				
Isonitrile				
$CH_3-N^+\equiv C^-$	1,427	10	27	
$CH_3-N^+\equiv C-CH_3$	1,43	10	28	
	1,426	9	29	

Verbindung	d CN [Å]	$\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Lit.	Meth.
4. $C_{sp^2}\ N_{sp^2}$ $\rangle C\text{-}\bar{N}\langle$				
4.1. Aniline				
Acetanilid	1,426	4	30	
2,5-Dichloranilin	1,407	16	31	
4.2. Enamine				
Diaminomaleonitril	1,387 1,398	8 7	32	
	1,43 1,38	12 12	26	
5. $C_{sp^2}\ N^{+}_{sp^2}$ $\rangle C\text{-}N^{+}\langle$				
Aromatische Nitroverbindungen				
Nitrobenzol	1,486	20	33	
m-Dinitrobenzol	1,470	14	34	
Nitromesitylen	1,476	17	35	
1,5-Dinitronaphtalin	1,486	14	36	
9-Nitroanthrazen	1,482	15	37	
o-Nitrobenzaldehyd	1,468	8	38	
o-Nitrobenzaldehyd	1,474	8	39	N
p-Nitropyridinoxid	1,472	9	40	
6. $C_{sp^2}\ N_{sp^2}$ $\rangle C\text{-}\bar{N}\langle \leftrightarrow \rangle C\text{-}N^{+}\langle$				
6.1. Amide				
N-Acetylglycin	1,331	6	23	
N-Methylacetamid	1,290	13	20	
Acetanilid	1,330	4	30	
Fluoracetamid	1,319	5	41	
Formamid	1,343	10	42	MW
Harnstoff	1,356	7	43	
	1,351	7	44	N
N,N'-Hexamethylenbispropionamid	1,333	4	25	
Succinamid	1,333	2	45	
Oxamid	1,315	4	46	
Diketopiperazin	1,325	7	24	

Verbindung	d CN [Å]	$\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Lit.	Meth.
α-Pyrazinamid	1,312	8	47	
6-Amido-3-pyridazon	1,3049	8	48	
Formamidoxim	1,330	11	49	
Glycyl-L-Tryptophan·$2H_2O$	1,329	14	22	
6.2. Thioamide				
Thioacetamid	1,324	8	50	
Thioharnstoff	1,33	10	51	
Thioharnstoffdioxid	1,310	8	52	
Methylthiuroniumsulfat	1,308 1,333	9 9	53	
Äthylenthioharnstoff	1,315 1,328	8 8	54	
7. $C_{sp^2}\ N^+_{sp}$ $\rangle C\text{-}N^+\equiv$				
Diazoniumchlorid	1,385	9	55	
8. $C_{sp}\ N_{sp^2}$ $\equiv C\text{-}\bar{N}<$				
Cyanamid	1,328	30	56	MW
9. $C_{sp^2}\ N_{sp^2}$ $>C=N\diagdown$				
Doppelbindungen				
syn-p-Chlorbenzaldoxim	1,268	15	57	
Dimethylglyoxim	1,253	11	58	N
Formaldoxim	1,276	10	59	
Violursäurehydrat	1,284	9	60	
10. $C_{sp}\ N_{sp}$ $-C\equiv N$				
Dreifachbindung				
HCN	1,157	0,5	61	MW
FCN	1,165	2	62	MW
ClCN	1,163	2		MW
BrCN	1,158	2	63	MW
JCN	1,159	2		MW
CH_3CN	1,157	1	64	MW
CF_3CN	1,153	1	65	MW
C_2H_5CN	1,1566	1,5	66	MW

Verbindung	d CN [Å]	$\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Lit.	Meth.
$CH_2=CH-C\equiv N$	1,1637	1	67	MW
HC C-CN	1,157	1	68	MW
C_6H_5CN	1,159	2	69	MW
t-Butylnitril	1,159	1	70	MW
$CH_3-C\equiv C-CN$	1,159	1	66	MW
CN	1,1574	0,5	71	MW
CH_3CO-CN	1,164	5	72	MW

Tab.2 CO-Bindungsabstände, die zur statistischen Mittelwertbildung für Tabelle 5.5 (Seite 86) verwendet wurden

Verbindung	d CO [Å]	$\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Lit.	Meth.
1. C_{sp^3}-O -C-O				
1.1. Alkohole				
Methanol	1,427	7	73	MW
	1,428	3	74	MW
Pentaerythrit	1,425	14	75	
Serin	1,42	10	76	
Zitronensäure	1,415	10	77	
Ammoniumhydrogentartrat	1,415	4	78	
	1,416	4		
Myo-Inosit	1,419	4	79	
	1,426	3		
	1,435	4		
	1,421	4		
	1,428	3		
	1,428	4		
Aureomycin	1,415	10	80	
	1,441	10		
1.2. Äther				
Dimethyläther	1,416	3	81	E
	1,410	3	82	MW
1,4-Dioxan	1,423	3	83	E

Verbindung	d CO [Å]	$\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Lit.	Meth.
Trioxan	1,429 1,430	4 4	84	
Desoxyanisoin	1,433	10	85	
pp'-Dimethoxybenzophenon	1,425	10	85	
Iridomyrecin	1,428	10	86	
2. $C_{sp}2$-O				
2.1. Phenole				
Phenol	1,410	15	87	
Pentachlorphenol	1,329	17	88	
Tetrachlorhydrochinon	1,349	15	89	
Phloroglucin	1,36	10	90	
Salicylsäure	1,361	9	91	2D
Bishydroxydurylmethan	1,35	14	92	2D
Aureomycin	1,371	10	80	
5-Chlorsalicylaldoxim	1,345	15	93	
2.2. Phenoläther				
Desoxyanisoin	1,365 1,374	10 10	85	
p,p'-Dimethoxybenzophenon	1,368 1,350	10 10	85	
9,10-Anthrahydrochinondibenzoat	1,394 1,392	14 14	94	
3. CO-Doppelbindungsabstände				
3.1. Aldehyde				
Formaldehyd	1,230	17	95	MW
Acetaldehyd	1,2153	2	66	MW
Propiolaldehyd	1,2144	1	96	MW
Crotonaldehyd	1,21	10	97	E
Glyoxal	1,21	10	98	E
9-Anthraldehyd	1,21	15	99	
o-Nitrobenzaldehyd	1,200 1,204	8 8	38 39	N

Verbindung	d CO Å	$\sigma \cdot 10^3$ Å	Lit.	Meth.
3.2. Ketone				
Aceton	1,215	5	100	MW
Acetylcyanid	1,226	5	101	MW
2,2'-Pyridil	1,201	14	102	
Desoxyanisoin	1,220	10	85	
p,p'-Dimethoxybenzophenon	1,211	10	85	
Phenylcyclobutendion	1,235 1,210	10 10	103	
Cyclobutanon	1,201	5	104	MW
3-Benzoylanthranil	1,221	7,5	105	
3.3. Amide				
Formamid	1,225 1,243	18 7	106 42	MW
N-Methylacetamid	1,236	12	20	
Monofluoracetamid	1,254	5	41	
Acetanilid	1,230	6	30	
N-Acetylglycin	1,252	6	23	
Harnstoff	1,276 1,243	8 7	43 44	
Oxamid	1,243	4	46	
Succinimid	1,227	11	107	
Succinamid	1,238	2	108	
Diketopiperazin	1,254	10	24	

Literatur:

1) in: T. Hahn, Z. f. Krist. 109, 438 (1957)
2) Y. Iitaka, Acta Cryst. 13, 35 (1960)
3) Y. Iitaka, Acta Cryst. 14, 1 (1961)
4) T. Hahn, Z. f. Krist. 113, 403 (1960)
5) D.A. Wright, R.E. Marsh, Acta Cryst. 15, 54 (1962)
6) B.M. Ougton, P.M. Harrison, Acta Cryst. 12, 396 (1959)
7) H.H. Sutherland, D.W. Young, Acta Cryst. 16, 897 (1963)
8) A. Caron, G.J. Palenik, E. Goldish, J. Donohue, Acta Cryst. 17, 102 (1964)

9) A. Caron, J. Donohue, Acta Cryst. 15, 1052 (1962)
10) J. Kraut, Acta Cryst. 14, 1146 (1961) [(1960)
11) G. Kartha, F.R. Ahmed, W.H. Barnes, Acta Cryst.13, 525
12) F. Jellinek, Acta Cryst. 11, 626 (1958)
13) C. Rérat, Acta Cryst. 13, 459 (1960)
14) F.R. Ahmed, E.J. Gabe, Acta Cryst. 17,573 (1964)
15) C. Rérat, Acta Cryst. 13, 72 (1960)
16) R. Lewis, P.G. Simpson, W.N. Lipscomb, J. Chem. Phys. 39, 1532 (1963)
17) E.J. Gabe, W.H. Barnes, Acta Cryst. 16, 796 (1963)
18) D.R. Lide,Jr., J. Chem. Phys. 27, 343 (1957)
19) D.R. Lide,Jr.,D.E. Mann, J. Chem. Phys. 28, 573 (1958)
20) J.L. Katz, B. Post, Acta Cryst. 13, 624 (1960)
21) M. Davies, O. Hassel, Acta Chem. Scand. 17, 1181 (1963)
22) R.A. Pasternak, Acta Cryst. 9, 341 (1956)
23) J. Donohue, R.E. Marsh, Acta Cryst. 15, 941 (1962)
24) R. Degeilh, R.E. Marsh, Acta Cryst. 12, 1007 (1959)
25) L.H. Jenkins, Acta Cryst. 15, 433 (1962)
26) J.L. Karle, Acta Cryst. 14, 497 (1961)
27) W. Gordy, Rev. Mod. Phys. 20, 668 (1948)
28) G.C. Turrell, J.E. Gordon, J. Phys. Chem. 30, 895 (1959)
29) P.J. Wheatley, Acta Cryst. 7, 68 (1954)
30) C.J. Brown, D.E. Carbridge, Acta Cryst. 7, 711 (1954)
31) T. Sakurai, M. Sundaralingam, G.A. Jeffrey, Acta Cryst. 16, 354 (1963)
32) B.P. Penfold, W.N. Lipscomb, Acta Cryst. 14, 589 (1961)
33) J. Trotter, Acta Cryst. 12, 884 (1959)
34) J. Trotter, Acta Cryst. 14, 244 (1961)
35) J. Trotter, Acta Cryst. 12, 605 (1959)
36) J. Trotter, Acta Cryst. 13, 95 (1960)
37) J. Trotter, Acta Cryst. 12, 237 (1959)
38) P. Coppens, G.M.J. Schmidt, Acta Cryst. 17, 222 (1964)
39) P. Coppens, Acta Cryst. 17, 573 (1964)
40) E.L. Eichhorn, Acta Cryst. 9, 787 (1956)
41) D.O. Hughes, R.W.H. Small, Acta Cryst. 15, 933 (1962)
42) R.J. Kurland, E.B. Wilson,Jr., J. Chem. Phys. 27, 585
43) A. Caron, J. Donohue, Acta Cryst. 17, 544 (1964) [(1957)
44) J.E. Warham, H.A. Levy, S.W. Peterson, Acta Cryst. 10, 319 (1957)

45) R.D. Davies, R.A. Pasternak, Acta Cryst. 9, 334 (1956)
46) E.M. Ayerst, J.R.C. Duke, Acta Cryst. 7, 588 (1954)
47) Y. Takaki, Y. Sasada, T. Watanabi, Acta Cryst. 13, 693 (1960)
48) P. Cucka, Acta Cryst. 16, 318 (1963)
49) D. Hall, F.J. Llewellyn, Acta Cryst. 9, 108 (1956)
50) M.R. Truter, J. Chem. Soc.(London) 1960, 997
51) N.R. Kuncher, M.R. Truter, J. Chem. Soc.(London) 1958, 2551
52) R.A.L. Sullivan, A. Hargreaves, Acta Cryst. 15, 675 (1962)
53) C.H. Stam, Acta Cryst. 15, 317 (1962)
54) P.J. Wheatley, Acta Cryst. 6, 369 (1953)
55) C. Römming, Acta Chem. Scand. 17, 1444 (1963)
56) J.K. Tyler, L.F. Thomas, J. Sheridan, Proc. Chem. Soc. (London) 1959, 155
57) B. Jerslev, Nature 180, 1410 (1957)
58) W.C. Hamilton, Acta Cryst. 14, 95 (1961)
59) J.N. Levine, J. Chem. Phys. 38, 2327 (1963)
60) B.M. Craven, Y. Mascarenhas, Acta Cryst. 17, 407 (1964)
61) J. Ovarend, H.W. Thompson, Proc. Roy. Soc. (London) A 234, 306 (1950)
62) J. Sheridan, Nature 185, 96 (1960)
63) G.H. Townes, A.N. Holden, F.R. Merritt, Phys. Rev. 74, 1113 (1948)
64) in: B. Bak, P. Christensen, W.B. Dixon, L. Hansen-Nygaard, J. Rastrup-Andersen, J. Chem. Phys. 37, 2027 (1962)
65) L.F. Thomas, J.S. Heeks, J. Sheridan, Nature 181, 1000
66) in: L.E. Sutton, Tetrahedron 5, 119 (1959) (1958)
67) C.C. Costain, B.P. Stoicheff, J. Chem. Phys.30,777 (1959)
68) G.C. Turrell, W.P. Jones, A. Maki, J. Chem. Phys. 26, 1544 (1956)
69) B. Bak, D. Christensen, W.B. Dixon, L. Hansen-Nygaard, J. Rastrup-Andersen, J. Chem. Phys. 37, 2027 (1962)
70) L.J. Nugent, D.E. Mann, D.R. Lide,Jr., J. Chem. Phys. 36, 965 (1962)
71) J.P. Friend, B.P. Dailey, J. Chem. Phys. 29, 577 (1958)
72) L.C. Krisher, E.B. Wilson,Jr., J. Chem. Phys.31, 882 (1959)

73) P. Venkateswalu, W. Gordy, J. Chem. Phys.23,1200 (1955)
74) K. Kimura, M. Kuber, J. Chem. Phys. 30, 151 (1959)
75) R. Shiono, D.W.J. Cruickshank, E.G. Cox, Acta Cryst. 11, 389 (1958)
76) P.P. Shoemaker, R.E. Barieau, J. Donohue, Acta Cryst. 6, 241 (1953)
77) C.E. Nordman, A.S. Weldern, A.L. Patterson, Acta Cryst. 13, 418 (1960)
78) A.J.van Bommel, J.M. Bijvoet, Acta Cryst. 11, 61 (1958)
79) J.N. Kraut, Acta Cryst. 17, 159 (1964)
80) J. Donohue, J.D. Dunitz, K.N. Trueblood, M.S. Webster, J. Amer. chem. Soc. 85, 851 (1963)
81) L. Pierce, M. Hayashi, J. Chem. Phys. 30, 1096 (1959)
82) U. Blukis, P.H. Kasai, R.J. Myers, J. Chem. Phys. 38, 2753 (1963)
83) M. Davis, O. Hassel, Acta Chem. Scand. 17, 1181 (1963)
84) V. Busetti, Z. f. Krist. 119, 310 (1963)
85) H.G. Norment, J.L. Karle, Acta Cryst. 15, 873 (1962)
86) J.F. McConnell, A. Mc.L. Mathieson, B.P. Schoenborn, Acta Cryst. 17, 472 (1964)
87) C. Scheringer, Z. f. Krist. 119, 273 (1963)
88) T. Sakurai, Acta Cryst. 15, 1164 (1962)
89) T. Sakurai, Acta Cryst. 15, 443 (1962)
90) O. Hassel, H. Viervoll, Acta Chem. Scand. 1, 149 (1947)
91) W. Cochran, Acta Cryst. 6, 260 (1953)
92) B. Chandhuri, A. Hargreaves, Acta Cryst. 9, 793 (1956)
93) S.H. Simonsen, C.A. Pfluger, C.M. Thompsen, Acta Cryst. 14, 269 (1961)
94) J. Iball, K.J.H. Mackay, Acta Cryst. 15, 148 (1962)
95) D.W. Davidson, B.P. Stoicheff, H.J. Bernstein, J. Chem. Phys. 22, 289 (1954)
96) C.C. Costain, J.R. Morton, J. Chem. Phys. 31,389 (1959)
97) J.C. Morris, J. Chem. Phys. 11, 230 (1943)
98) J.E. Lu Valle, V. Schomaker, J. Amer. chem. Soc. 61, 3520 (1939)
99) J. Trotter, Acta Cryst. 12, 922 (1959)
100) J.D. Swalen, C.C. Costain, J. Chem. Phys. 31, 1562(1959)
101) L.C. Krisher, E.B. Wilson,Jr., J. Chem. Phys. 31, 882 (1959)

102) S. Hirokawa, T. Ashida, Acta Cryst. 14, 774 (1961) (1964)
103) C.H. Wang, R.E. Marsh, V. Schomaker, Acta Cryst. 17,131
104) A. Bander, F. Tank, H.H. Günthard, Helv. Chim. Acta 46,
1453 (1963) [(1962)
105) M. Sundaralingam, G. A. Jeffrey, Acta Cryst. 15, 1035
106) E.L. Eichhorn, C.H. Mac Gillavry, Acta Cryst. 12,
872 (1959)
107) P. Yates, M.J. Ardao, L.P. Fieser, J. Amer. Chem. Soc.
78, 650 (1950)
108) A.H. Nielsen, T.G. Burke, P.J.H. Woltz, E.A. Jones
J. Chem. Phys. 20, 596 (1952)

Bedeutung der Abkürzungen:

E = Strukturbestimmung mittels Elektronenbeugung
N = Strukturbestimmung mittels Neutronenbeugung
MW = Mikrowellenspektroskopische Strukturbestimmung
2D = zweidimensionale röntgenographische Strukturbestimmung

Lebenslauf

Am 23. Mai 1937 wurde ich als drittes Kind des Zolloberinspektors Friedrich Häfelinger und seiner Ehefrau Anna geb. Weßbecher in Freiburg/Breisgau geboren. Mein Vater fiel 1945.

Von Ostern 1943 bis Herbst 1948 besuchte ich die Volksschule in Karlsruhe, anschließend das Helmholtz-Realgymnasium, an dem ich im März 1957 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1957 begann ich das Chemiestudium an der Technischen Hochschule in Karlsruhe. Nach dem im Sommersemester 1959 bestandenen Vorexamen studierte ich ein Semester an der Universität in München und legte dann im Wintersemester 1961/62 das Diplom-Hauptexamen an der Technischen Hochschule in Karlsruhe ab. Unter Anleitung von Prof. Dr. E. Bayer fertigte ich in Karlsruhe meine Diplomarbeit und an der Universität in Tübingen meine Doktorarbeit an.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren E. Bayer, R. Criegee, R. Huisgen, H. Stetter, E. Vogel, K. Hasse, P. Günther, W. Jaenicke, W. Zeil, R. Scholder, R. Dworzak, G. Laukien und J. Weissinger.

Druck: O. Berenz, Karlsruhe